

SÉRIE A, n° 312
N° D'ORDRE : 336

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Mention Sciences)

PAR

Witold-Stanislaw ZACHAREWICZ

1^{re} THÈSE. — Synthèses dans la série du myrténol.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

24 JUIN 1935

Soutenues le

1935, devant la Commission d'examen

Président : M. R. LESPIEAU.

Examineurs : { M. G. BRUHAT.
M. G. DUPONT.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Mention Sciences)

PAR

Witold-Stanislaw ZACHAREWICZ

1^{re} THÈSE. — Synthèses dans la série du myrténol.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

24 JUIN 1935

Soutenues le 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. R. LESPIEAU.

Examineurs : { M. G. BRUHAT.
M. G. DUPONT.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Professeurs honoraires	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	EMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIKAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	A. DUFOUR . . .	T	Physique (P. C. B.).
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. DUNOYER . . .		Optique appliquée.
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	A. GUILLIERMOND	T	Botanique (P. C. B.)
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	M. JAVILLIER . .		Chimie biologique.
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	L. JOLEAUD . . .		Paléontologie.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	ROBERT-LÉVY . .		Zoologie.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	F. PICARD		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD . . .	T	Physiologie végétale.	Henri VILLAT . .		Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE . . .	T	Physiologie générale.	Ch. JACOB	T	Géologie.
E. VESSIOT . . .	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL	T	Chimie minérale.
A. COTTON	T	Recherches Physiques.	M. FRÉCHET . . .	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	E. ESCLANGON . .	T	Astronomie.
Charles FABRY . .	T	Enseignement de Physique	M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER . . .		Physique (P. C. B.).
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE . . .	T	Théories physiques.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	CHRÉTIEN		Optique appliquée.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB		Chimie générale.
P. WINTREBERT .	T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE . . .		Physique du Globe.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	PRENANT		Zoologie.
O. DUBOSCQ . . .	T	Biologie maritime.	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN		Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	COMBES		Botanique.
A. MICHEL-LÉVY .		Pétrographie.	GARNIER		Calcul différentiel.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES		Mécanique des fluides.
A. DENJOY	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER		Physiologie générale.
Eugène BLOCH . .	T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT		Technique Aéronautique.
G. BRUHAT		Physique.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS . . .		Physique.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
A. DEBIERNE . . .	T	Radioactivité.	CHAZY	T	Mécanique rationnelle.
			GAULT		Chimie (P. C. B.).
			CROZE		Physique.
			DUPONT	T	Théories chimiques.
			LANQUINE		Géologie.
			VALIRON		Mathématiques générales.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MON PREMIER MAÎTRE

Monsieur KAZIMIERZ SLAWINSKI

Professeur de l'Université Stefan Batory de Wilno

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A Monsieur G. DUPONT

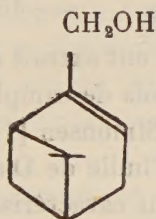
Directeur de Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure
Professeur de la Sorbonne

Témoignage de respectueuse gratitude.

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DU MYRTÉNOL

Introduction.

Dans l'essence de myrthe (*Myrtus communis* L.) Soden et Elze [1] ont isolé le myrténol, alcool terpénique de formule $C_{10}H_{16}O$ dont la constitution chimique a été fixée par Semmler et Bartelt [2].



Myrténol

Cet alcool éthylénique, dérivé de l' α -pinène, possède une structure bicyclique et son noyau tétraédrique est aussi stable que celui du pinène.

Paolini [3], par saponification de l'éther phtalique acide, a obtenu un *d*-myrténol (pur) de constantes :

Eb	=	222° (press. norm.)
d_{15}	=	0,9840
$n_{\frac{15}{D}}$	=	1,4970
$[\alpha]_D$	=	+49,68°

Semmler et Bartelt [2] en oxydant le myrténol, de l'es-

sence de myrthe, par l'acide chromique ont obtenu le myrténal :



Myrténal

aldéhyde terpénique, de formule $C_{10}H_{14}O$; ce fait confirme bien l'existence d'un groupement alcoolique primaire dans le myrténol.

Rupe et Heritier [4], en le régénérant par saponification de la semicarbazone, ont obtenu un *d*-myrténal (pur), qui avait pour constantes :

$$Eb_{12,5 \text{ mm.}} = 91,75^{\circ}$$

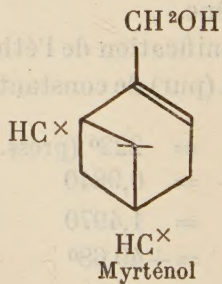
$$D_{\frac{20}{4}} = 0,9898$$

$$[\alpha]_D = +15,68^{\circ}$$

Semmler et Zaar [5] ont extrait d'autre part le myrténal de la fausse huile de bois de camphre (*Hernandia pellata*).

Penfold, Ramage et Simonsen [14] ont identifié le *darwinol*, alcool extrait de l'huile de *Darwina grandiflora*, avec le *d*-myrténol, qu'ils ont caractérisé par transformation en *d*-myrténal (semi-carbazone fond à $220-21^{\circ}$).

Le myrténol, comme le myrténal, présente deux symétries inverses possibles (position du pont en dessus ou en dessous du plan de tableau) ; il existe donc 2 isomères optiques et un racémique.



(C^x carbone asymétrique).

Seuls les stéréoisomères droits du myrténal et du myrténol étaient connus ; les variétés gauches et racémiques n'avaient pas été isolés. Le myrténal et le myrténol droits étaient d'ailleurs eux-mêmes des matières premières rares, presque inaccessibles pour les recherches ; leur rareté n'avait pas permis aux auteurs une étude complète des dérivés. En particulier il restait à étudier :

- 1° les formes gauches et racémiques de ces produits et leurs dérivés ;
- 2° l'hydrogénation du myrténol et l'étude des isomères cis et trans du hydromyrténol ;
- 3° les alcools dérivant du myrténal par la réaction de Grignard et leurs produits d'hydrogénation.
- 4° les produits de condensation du myrténal avec les aldéhydes ou cétones.

Le myrténol et le myrténal occupent, dans la chimie des terpènes, une position importante par le fait qu'ils sont les seuls alcools primaires et aldéhydes dérivant du pinène et que, en dehors de cet intérêt théorique, on peut espérer trouver dans leurs dérivés des produits pratiques intéressants.

Il nous a donc paru intéressant de chercher à combler les lacunes existant dans leurs connaissances et pour cela d'obtenir ces corps par une voie synthétique.

* * *

Ce travail a été divisé en quatre chapitres :

CHAPITRE I. — *Synthèse du myrténal et du myrténol et étude comparative avec la verbénone et le verbénol.*

CHAPITRE II. — *Recherches dans la série des myrtanols (hydromyrténols).*

CHAPITRE III. — *Synthèse d'alcools secondaires par l'action, sur le myrténal, du réactif de Grignard.*

CHAPITRE IV. — *Étude des sous-produits de la réaction de SeO_2 sur le pinène : carbures éthyléniques.*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure.

* * *

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître M. le Professeur G. Dupont, Directeur de Laboratoire de Chimie — pour sa bienveillance et les précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de ces recherches — ma profonde et vive reconnaissance.

Je remercie M^{lle} B. Gredy et M. J. Tabuteau, qui se sont souvent chargés de la préparation des spectres Raman.

Je dois, d'autre part, une profonde gratitude à la Fondation de Culture Nationale de Pologne (Fundusz Kultury Narodowej) qui m'a aidé matériellement et qui ainsi a rendu possible l'exécution de ce travail en France.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I

Synthèse du myrténal et du myrténol et étude comparative avec la verbénone et le verbénol.

Les matières premières fondamentales (myrténal et myrténol) ont été obtenues à partir des pinènes de diverses origines :

a) Le pinène droit (extrait de l'essence d'Alep) de constantes suivantes :

$$\begin{aligned} [\alpha]_{\text{D}} &= +46,21^{\circ} \\ d_{22,5} &= 0,8621 \\ n_{\frac{21,5}{\text{D}}} &= 1,4660 \end{aligned}$$

b) Le pinène gauche (extrait de l'essence de Bordeaux), bien séparé du nopinène par distillation fractionnée avec une colonne Dupont, avait pour constantes :

$$\begin{aligned} [\alpha]_{\text{D}} &= -45,50^{\circ} \\ d_{15,5} &= 0,8625 \\ n_{\frac{15,8}{\text{D}}} &= 1,4700 \end{aligned}$$

c) Le pinène inactif (préparé par mélange des variétés droite et gauche) :

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= 0^{\circ} \\ d_{20} &= 0,8623 \\ n_{\frac{21}{D}} &= 1,4700 \end{aligned}$$

Les synthèses du myrténal et du myrténol ont été réalisées en oxydant le pinène par SeO_2 . Nous avons, dans une note parue au *Bulletin de la Société Chimique* [6], en collaboration avec M. le Professeur G. Dupont, indiqué la méthode suivie; nous ne rappelons ici que brièvement les grandes lignes et les résultats obtenus.

Dans un ballon de 3 l. muni d'un réfrigérant ascendant on verse 900 gr. de pinène (droit, gauche ou inactif) puis, en chauffant le contenu du ballon au bain-marie à 60-70°, on a ajouté goutte à goutte une solution de 300 gr. de SeO_2 dans 500 cm³ d'alcool ordinaire.

Après 4 heures, la réaction d'oxydation est terminée. Le sélénium précipité est séparé (à froid), puis les produits de la réaction sont soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. On obtient :

- a) des produits entraînaibles ;
- b) un résidu huileux de couleur jaune-rouge.

A partir de 900 gr. de pinène on a ainsi obtenu :

- a) 320 gr. de produits volatils, distillant sous 21 mm :

58°-100° (242 gr.) (pinène en excès)
100°-114° (75 gr.)

De cette dernière fraction (100°-114°), par extractions à l'aide d'une solution de bisulfite de soude puis libération par la soude, on a pu retirer 25 gr. de myrténal et du résidu, par redistillation — 40 gr. de myrténol.

- b) Le résidu de l'entraînement à la vapeur (485 gr.) chauffé dans le vide, subit une pyrolyse qui provoque une abondante précipitation de sélénium et le départ d'un pro-

duit condensable, qui, redistillé sous 20 mm., donne deux fractions :

54°-95° (170 gr.) (carbures)
95°-135° (260 gr.)

Cette dernière fraction, traitée comme ci-dessus, a donné 69 gr. de myrténal et 176 gr. de myrténol brut.

Le bilan total de l'opération, à partir de 900 gr. de pinène, est en somme le suivant :

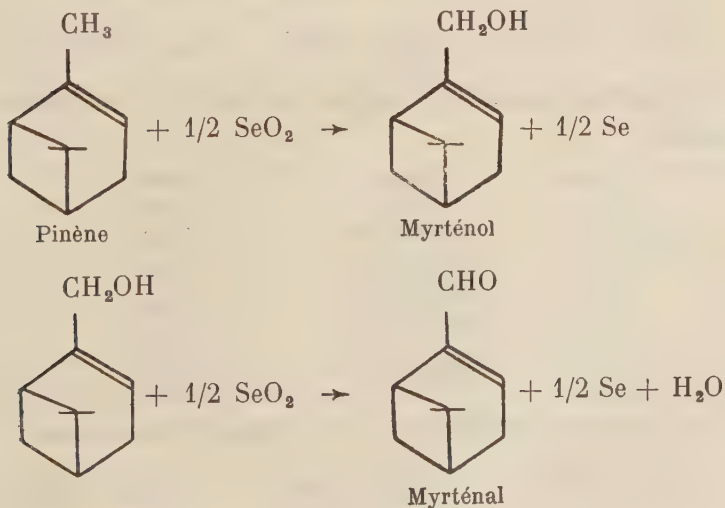
242 gr. de pinène, soit 26,9 % ont échappé à l'oxydation
658 gr. de pinène, soit 73,1 % ont donc été oxydés.

Ces 658 gr. de pinène ont donné :

94 gr. de myrténal brut	soit	14,3 %	du pinène oxydé
216 gr. de myrténol	—	32,8 %	—
170 gr. de carbures	—	25,8 %	—

Nous reviendrons plus loin sur l'étude de ces carbures.

Le résultat de l'oxydation du pinène par SeO_2 peut en somme, en ce qui concerne les produits principaux de l'opération (myrténal et myrténol) être représenté par les formules :



Les rendements relatifs en aldéhyde et alcool sont sous la dépendance des quantités de SeO_2 utilisées. Mais l'oxyde de sélénium donne intermédiairement une combinaison avec le pinène et c'est la décomposition pyrogénée de celle-ci qui conduit à la formation d'aldéhyde et d'alcool.

Étude du myrténol.

Le myrténol brut, séparé du myrténal par lavage au bisulfite de soude, a été rectifié. La distillation fractionnée a donné :

a) *Myrténol droit* (à partir de 900 gr. pinène droit) :

Fractions	Eb 11 mm.	Poids
1	96-101°	8 gr.
2	101-104°	12 gr.
3	104-106°	87 gr.
4	106-107°	67 gr.
5	107-112,5°	15 gr.
6	résidu > 112,5°	25 gr.

La fraction 106°-107° a les constantes suivantes :

$$[\alpha] = +44,11^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4955 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9779$$

b) *Myrténol gauche* (à partir de 1440 gr. du pinène gauche) :

Fractions	Eb 16 mm.	Poids
1	80°-104°	10 gr.
2	104°-107°	18 gr.
3	107°-111°	25 gr.
4	111°-112-5°	195 gr.
5	résidu > 112,5°	45 gr.

La fraction 111°-112°5, avait les constantes suivantes :

$$[\alpha]_D = -42,73^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4960 \quad D_{\frac{0}{0}} = 0,9852$$

c) *Myrténol inactif* (de 900 gr. du pinène inactif) :

Fractions	Eb $\overline{11}$ mm.	Poids
1	98°-105°	12 gr.
2	105°-106°	6 gr.
3	106°-107°	15 gr.
4	107°-108°	70 gr.
5	108°-109°	22 gr.
6	109°-120°	23 gr.
7	résidu > 120°	28 gr.

La fraction 107°-108° avait pour constantes :

$$[\alpha]_D = 0^\circ$$

$$n_{\overline{D}}^{20} = 1,4963$$

$$D_{\overline{0}}^0 = 0,9849.$$

Pour purifier le produit obtenu et vérifier l'identité du myrténol préparé par l'oxydation du pinène par SeO_2 avec celui obtenu par Soden et Elze [1], ainsi que par Semmler et Bartelt (2), nous avons préparé quelques dérivés caractéristiques : les éthers phtaliques (acides), benzoïques et acétiques, le chlorure du myrtényle et le myrténal.

PRÉPARATION DE L'ÉTHER PHTALIQUE ACIDE.

Nous avons opéré suivant les indications de Rupe et Heritier [4] : 13 gr. de myrténol (droit ou inactif) sont chauffés à 130° pendant 5 heures avec 12 gr. d'anhydride phtalique.

Après refroidissement, le contenu du ballon est traité par du carbonate de soude, jusqu'à la réaction neutre ; par addition d'éther on obtient 3 couches. La couche inférieure aqueuse ne contient que du phtalate de soude ; la couche supérieure éthérée contient les corps n'ayant pas réagi avec l'anhydride phtalique ; la couche intermédiaire, après acidification par HCl , laisse précipiter l'éther phtalique acide du myrténol.

L'éther du *d*-myrténol fond à 114-115° $[\alpha]_D = + 21, 25^\circ$ (alcool).

L'éther phtalique acide du *i*-myrténol fond à 120-120°5, $[\alpha]_D = 0^\circ$.

Si on essaie de préparer l'éther phtalique à partir de dérivé sodé (obtenu en faisant agir le sodium sur la solution xylénique à 130°-140°) on obtient non pas le phtalate acide du myrténol, mais celui du myrtanol (voir chapitre II).

Pour régénérer le myrténol pur de son phtalate acide, on a chauffé celui-ci (42 gr.) au bain-marie pendant 3 heures avec une solution alcoolique de potasse (300 cm³ à 9 %) et on a précipité par l'eau puis redistillé le produit obtenu.

Le *i*-myrténol ainsi purifié avait les constantes suivantes :

$$\begin{array}{lll} \text{Eb.}_{13 \text{ mm.}} = 106,5-107^\circ & [\alpha]_D = 0^\circ & n_{\frac{20,5}{D}} = 1,4983 \\ & D_{\frac{0}{0}} = 0,9919 & D_{\frac{20}{20}} = 0,9852 \end{array}$$

Deux autres moyens de purification ont été utilisés en vue d'éliminer les traces de sélénium, qui retient le corps :

- a) par chauffage du myrténol brut avec la potasse alcoolique (dans les mêmes conditions que pour la régénération de l'éther phtalique acide). Ce procédé simple est relativement efficace ;
- b) par passage par l'éther benzoïque.

ÉTHER BENZOÏQUE.

Pour préparer l'éther benzoïque du myrténol, nous avons appliqué la méthode décrite par Blumann [12] :

75 gr. du *d*-myrténol sont dissous dans 300 gr. de pyridine et, dans cette solution, on ajoute progressivement 75 gr. de chlorure de benzoyle, en chauffant au bain-marie pendant 2 h. On ajoute ensuite 45 gr. de carbonate de soude et on entraîne la pyridine en excès par la vapeur d'eau.

Le produit brut de l'opération a été traité par 500 cm³ de potasse alcoolique à la concentration de 9 % pendant

3 h. au bain-marie. On a précipité ensuite par l'eau le myrténol qui a été finalement redistillé. On a obtenu les fractions suivantes :

Fractions	Eb 9 mm.	Poids
1	99,5°-102,5°	8 gr.
2	102,5°-104°	32 gr.
3	104°-104-5°	3 gr.

La fraction principale 102,5°-104° avait comme constantes :

$$[\alpha]_D = +45,32^\circ \quad n_{\frac{21,5}{D}} = 1,4957 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9740$$

Le spectre Raman de cette fraction est donné à la fin de ce chapitre.

ÉTHER ACÉTIQUE.

10 gr. de *l*-myrténol ont été portés à l'ébullition pendant 7 h. avec 10 gr. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de soude. L'éther acétique, précipité par l'eau, a été distillé sous pression réduite ; on a obtenu ainsi 10 gr. de produit bouillant à 134, 5°-135,5°/38 mm. de constantes :

$$[\alpha]_D = -41,95^\circ \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9892 \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4753$$

CHLORURE DE MYRTÉNYLE.

Suivant la méthode indiquée par Semmler et Bartelt [2], 11 gr. du myrténol gauche ont été dissous dans 60 cm³ d'éther de pétrole et à cette solution on a ajouté progressivement 11 gr. de PCl₅.

Après redistillation, on a obtenu 7 gr. de chlorure de myrtényle bouillant à 112° sous 45 mm. :

$$[\alpha]_D = -29,2^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4985 \quad D_{\frac{20}{20}} = 1,1986$$

OXYDATION CHROMIQUE DU MYRTÉNOL
(PASSAGE AU MYRTÉNAL).

129 gr. du *d*-myrténol ont été dissous dans 258 gr. d'acide acétique et oxydés en ajoutant goutte à goutte 100 gr. d'une solution de l'acide chromique dans 200 cm³ d'acide acétique à 75 %.

Le produit de l'opération est précipité par l'eau de sa solution acétique. Le myrténal est extrait à l'aide de sa combinaison bisulfiteuse : 101 gr. de produit brut sont agités pendant 48 heures avec une solution de 280 gr. de sulfite de soude et 108 gr. de bicarbonate de soude dans 800 cm³ d'eau. On extrait à l'éther la partie non dissoute puis, de la solution aqueuse, on précipite le myrténal (43 gr.) par addition de soude.

Le myrténal ainsi obtenu bouillait à 98°-99° sous 14 mm. et avait pour constantes :

$$[\alpha]_D = +17,02^\circ \quad n_{\frac{21,5}{D}} = 1,5026 \quad D_{\frac{20,5}{20,5}} = 0,9870$$

Nous avons dit que le myrténal est également obtenu, à côté du myrténol, dans la réaction initiale d'oxydation du pinène par l'anhydride sélénieux.

Les deux produits ont été étudiés comparativement et identifiés avec le myrténal de Semmler et Bartelt [2] et celui de Semmler et Zaar [5].

Étude du myrténal.

Le myrténal obtenu par oxydation du pinène et séparé du myrténol par combinaison bisulfiteuse donne à la distillation :

a) *Myrténal droit* :

Fractions	Eb 15 mm.	Poids
1	96°-99°	1 gr.
2	99°-100°	102 gr.

Les constantes physiques du myrténal de fr. 99°-100° :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{15 \text{ mm.}} &= 99^{\circ}\text{-}100^{\circ} \\ n_{\text{D}}^{20} &= 1,5030 \quad [\alpha]_{\text{D}} = + 14,75^{\circ} \\ \text{D}_{20}^{20} &= 0,9872 \end{aligned}$$

Les constantes physiques du myrténal obtenu par Semmler et Bartelt [2] :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{10 \text{ mm.}} &= 87^{\circ}\text{-}90^{\circ} \\ n_{\text{D}} &= 1,5042 \quad [\alpha]_{\text{D}} = + 13,60^{\circ} \quad [5] \\ \text{D}_{20} &= 0,9876 \end{aligned}$$

b) *Myrténal gauche* :

Fractions	Eb 31 mm.	Poids
—	—	—
1	114,5-115,5°	1,5 gr.
2	115,5-117°	185 gr.
3	117°-120°	12,5 gr.

Les constantes physiques pour la fr. 115,5-117° sont les suivantes :

$$[\alpha]_{\text{D}} = -16,72^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,5034 \quad \text{D}_{20}^{20} = 0,9868 \quad \text{D}_{\text{0}}^{\text{0}} = 0,9964$$

c) *Myrténal inactif* :

Fractions	Eb 11 mm.	Poids
—	—	—
1	93-94°	2 gr.
2	94-94,5°	52 gr.
3	94,5-95,5°	9 gr.
4	95,5-100°	7 gr.

La fraction 94-95° avait comme constantes :

$$[\alpha]_{\text{D}} = 0^{\circ} \quad n_{\text{D}}^{22} = 1,5036 \quad \text{D}_{\text{0}}^{\text{0}} = 0,9969$$

Pour caractériser la fonction aldéhydique du myrténal on a préparé quelques dérivés :

SEMICARBAZONES.

Nous avons préparé les semicarbazones des myrténals en agitant 1 gr. du myrténal (actif ou inactif) avec la solution aq. de 1 gr. chlorhydrate de semicarbazide et 0,75 gr. d'acétate de soude. Après recristallisation dans l'alcool méthylique on a obtenu :

à partir du myrténal droit deux semicarbazones :

1^{re} fondant à 225°

2^e fondant à 217°

à partir du myrténal inactif une semicarbazone fondant à 200,5°.

La semicarbazone du *d*-myrténal obtenu par Semmler et Bartelt [2] fond à 230°.

OXIMES.

On a préparé les oximes des myrténals par la méthode d'Auwers [7], en chauffant au bain-marie (pendant 1 h.) 1,5 gr. du myrténal (droit ou inactif) dissous dans 15 gr. d'alcool ordinaire avec une solution aqueuse de 3,5 gr. de carbonate de soude et 1,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après recristallisation dans l'alcool, on a obtenu : oxime active fondant à 70,5-71°5, (oxime obtenu par Semmler et Bartelt [2] fondant à 71-72°).

$[\alpha]_D = + 16,25^\circ$ (alcool)

oxime inactive fondant à 101°.

A partir de l'oxime active on a préparé le nitrile.

NITRILE.

Nous avons préparé le nitrile en suivant les indications de Semmler et Zaar [5]. 7,5 gr. de l'oxime droite ont été

chauffés pendant 3 h. avec 12 gr. d'anhydride acétique en présence de 1,5 gr. d'acétate de soude. On a obtenu 4 gr. de nitrile, bouillant à 106° sous 12 mm.

Les constantes physiques de nitrile bouillant à 106°/12 mm.

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{12 \text{ mm.}} &= 106^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}} &= + 54,89^{\circ} \\ n_{\frac{20}{\text{D}}} &= 1,4950 \\ \text{D}_{\frac{0}{\text{D}}} &= 0,9805 ; \text{D}_{\frac{20}{\text{D}}} = 0,9734 \end{aligned}$$

Les constantes physiques de nitrile obtenu par Semmler et Bartelt [2] :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{10 \text{ mm.}} &= 100-102^{\circ} \\ \alpha_{\text{D}} &= + 44^{\circ}30' \\ n_{\text{D}} &= 1,4919 \\ d_{20} &= 0,9670 \end{aligned}$$

Ce nitrile, saponifié par 6 gr. de potasse dissous dans 60 gr. d'alcool isoamylique (chauffage à 128°, pendant 6 h.) nous a donné l'acide *d*-myrténique, caractérisé par les constantes suivantes : fusion à 53°-54° $[\alpha]_{\text{D}} = + 51,13^{\circ}$ (alcool). L'acide myrténique obtenu par Semmler et Bartelt [2] fond à 54°.

DOSAGE DE L'ACIDE FONDANT A 53-54°.

Pour neutraliser 0,2070 gr. d'acide on a employé 12,45 cm³ d'une solution décimale de NaOH.

$$\begin{aligned} \text{Calculé pour } \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 \dots\dots \text{M} &= 166,0 \\ \text{Trouvé} \dots\dots\dots \text{M} &= 166,2 \end{aligned}$$

Nous avons également obtenu le même acide *d*-myrténique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE MYRTÉNIQUE
PAR L'OXYDATION DU MYRTÉNAL.

3 gr. de *d*-myrténal ont été agités avec 7 gr. d'oxyde d'argent pendant 7 jours. Après la réaction on a séparé l'argent réduit. On a acidulé la solution par HCl et après la séparation du chlorure d'argent, on a extrait par l'éther l'acide formé. L'acide obtenu ainsi fond à 54-55°. L'oxydation argentique du myrténal conduit donc à l'acide myrténique de formule :



Acide myrténique.

Semmler et Bartelt [2] en oxydant le myrténol par le permanganate de potasse, ont obtenu un acide pinique liquide ; nous avons repris cette réaction avec notre myrténal.

OXYDATION DU MYRTÉNAL
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE.

5 gr. du myrténal (actif ou inactif) ont été oxydés par une solution aqueuse de 750 cm³ de KMnO₄ à 2 %. Au terme de la réaction, on a séparé par filtration MnO₂ puis on a concentré sous vide la solution aqueuse jusqu'à 100 cm³. Les produits neutres d'oxydation ont été extraits par l'éther. Le résidu a été acidulé par l'acide sulfurique à 25 % et soumis à une extraction par l'éther. Les acides libérés ont été finalement recristallisés dans l'eau. On a ainsi obtenu :

Un acide actif fondant à 80°-81° (très difficilement cristallisable) ;

Un acide inactif fondant à 101°-102°,5.

Dosages : I. Pour neutraliser 0,3640 gr. d'acide inactif on a employé 39,2 cm³ NaOH 1/10 N.

II. Pour neutraliser 0,2998 gr. de l'acide inactif on a utilisé 32,4 cm³ NaOH 1/10 N.

III. Pour neutraliser 0,1470 gr. de l'acide fondant à 80°-81° on a utilisé 15,6 cm³ KOH 1/10 N.

Calculé pour C ₉ H ₁₄ O ₄	M = 186,00
Trouvé I	M = 185,70
II	M = 185,06
III	M = 188,46

La température de fusion et dosage de l'acide (inactif ou actif) confirment que l'oxydation du myrténal par permanganate de potasse conduit à l'acide pinique de formule :



Cet acide a été obtenu pour la première fois par Bayer [22] (forme inactive fondant à 101-102°,5) à partir de l'acide pinonique (inactif). La forme active de l'acide pinique a été obtenue par Barbier et Grignard [21] à partir de l'acide pinonique actif (Fusion de l'acide pinique actif : 135°-136° $[\alpha]_D = + 7,1^\circ$).

Ces auteurs indiquent les constantes ci-dessus pour l'acide pinique actif, nous trouvons donc une différence (fusion à 80°-81°) explicable sans doute par une isomérisie du type cis trans. Il est probable que l'impossibilité dans laquelle Semmler et Bartelt ont été de faire cristalliser leur

acide pinique tient aussi à ce que ces auteurs ont obtenu un mélange d'isomères cis et trans.

Pour le myrténal, on a appliqué aussi la réaction de Canizarro, dans les conditions données par Sabetay et Palfray [8] : 2 gr. de myrténal, chauffés avec 30 cm³ d'une solution benzylique de potasse N/2 ont absorbé dans deux essais 0,68 gr. de potasse par molécule d'aldéhyde (on a donc absorbé plus de potasse que pour la réaction classique de Canizarro) ; cette potasse a été retrouvée à l'état de benzoate de potasse. Dans cette réaction l'alcool benzylique a donc joué le rôle d'accepteur d'oxygène :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK} + 2\text{H}_2.$$

La réaction de Canizarro, appliquée au myrténal, est donc anormale. Nous avons enfin essayé de condenser le myrténal avec l'acétone, suivant la méthode qui a permis à F. Tiemann et P. Krüger [9] de préparer la pseudoionone par condensation du citral avec l'acétone.

CONDENSATION DU MYRTÉNAL AVEC L'ACÉTONE.

35 gr. du *d*-myrténal ont été agités pendant 32 heures avec 35 gr. d'acétone pure en présence de 10 gr. d'une solution saturée de Ba(OH)₂.

Le produit de la réaction est extrait par l'éther, séché sur le sulfate de soude et distillé.

Distillation :

Fractions	Eb 20 mm.	Poids
1	70-129°	7 gr.
2	129-158°	5 gr.
3	158-159°	20 gr.
4	159-161°	2 gr.

La fraction 158-159° a les constantes suivantes :

$$[\alpha]_{5770,9} = -28,42^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,5472 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9850$$

On trouvera le spectre Raman de la fraction 3 à la fin de ce chapitre.

Pour caractériser la fonction cétonique, on a préparé l'oxime et la semicarbazone.

Oxime. — L'oxime, préparée par la méthode d'Auwers [7] est un corps liquide, non cristallisable.

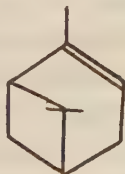
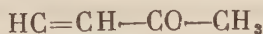
Semicarbazone. — La semicarbazone, préparée par la méthode classique, est un corps incolore, fondant à 209-209°,5; $[\alpha]_{5770,9} = -23,00^\circ$ (alcool). Cette semicarbazone est très oxydable.

ANALYSE (microanalyse). — 2,108 mg. de substance on donne 0,315 cm³ N sous press. 748 mm. et à temp. 19°.

Calculé pour C₁₄H₂₁N₃O... N = 17,00 %

Trouvé N = 17,19 %

Les résultats qui précèdent montrent que la condensation du myrténal avec l'acétone a donné du myrténylidène-acétone de formule :



Myrténylidène-acétone.

Nous avons essayé aussi d'hydrogéner le myrténylidène-acétone par le platine d'Adams [15].

HYDROGÉNATION DU MYRTÉNYLIDÈNE-ACÉTONE.

17 gr. du myrténylidène-acétone ont été dissous dans l'acide acétique puis hydrogénés en présence de 3 gr. de

platine d'Adams. On a fixé 5,99 l. d'hydrogène (calculé 6,01 l. pour 6 H par molécule).

Le produit d'hydrogénation a été séparé du platine d'Adams puis précipité par l'eau et distillé sous pression réduite :

Distillation :

Fractions	Eb 15 mm.	Poids
1	114°-139°	3 gr.
2	139°-142,5°	1,5 gr.
3	142,5°-143,5°	10 gr.
4	143,5°-145°	1 gr.

La fraction 3 a les constantes suivantes :

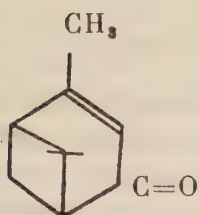
$$[\alpha]_{5770,9} = +26,18^\circ \quad n_{\frac{21}{D}} = 1,4802 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9472$$

Nous donnons le spectre Raman de la 3 fraction à la fin du chapitre (Ce spectre montre que l'hydrogénation du myrténylidène-acétone n'est pas complète, double liaison 1705-1722 N cm⁻¹).

La comparaison des propriétés de myrténal et de myrténol, obtenus synthétiquement par l'oxydation du pinène à l'aide de SeO₂ avec celles du myrténal et du myrténol naturels (propriétés décrites par Soden et Elze [1] et par Semmler et Zaar [5]) permettent de confirmer complètement l'identité de ces produits. Nous avons toutefois tenu à distinguer complètement le myrténal de son isomère, de propriétés très voisines, la verbénone.

DISTINCTION ENTRE LE MYRTÉNAL ET LA VERBÉNONE.

Borgwardt et Schwenk [10] ont en effet, antérieurement à nous, étudié les produits de l'oxydation du pinène par l'oxyde de sélénium et cru pouvoir identifier ces produits avec la verbénone, cétone de formule :

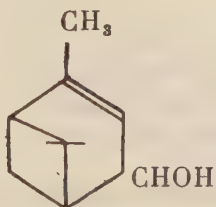


Verbénone.

La verbénone avait les constantes suivantes [12] :

$$\alpha_{\frac{20}{D}} = + 57,30^{\circ} \text{ (25 mm.)} \quad d_{15} = 0,9800$$

Cette cétone a été extraite pour la première fois par Kerschbaum [11] de l'huile de verveine espagnole et obtenue ultérieurement par Blumann et Zeitschel [12] ainsi que par Wienhaus et Schumm [13] par l'oxydation du pinène à l'air. A côté de la verbénone, ces derniers auteurs ont également obtenu un alcool $C_{10}H_{16}O$, le verbénol de formule :



Verbénol.

Le verbénol avait pour constantes physiques [12] :

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= + 132,30^{\circ} \\ n_{\frac{20}{D}} &= 1,4890 \\ d_{15} &= 0,9742 \end{aligned}$$

Pour distinguer parfaitement les produits obtenus par l'oxydation du pinène par SeO_2 et le mélange du verbénol et de verbénone, nous avons préparé ces derniers produits.

PRÉPARATION DU VERBÉNOL ET DE LA VERBÉNONE.

408 gr. de *d*-pinène ont été additionnés de 1 gr. d'abiétate de cobalt puis agités dans une atmosphère d'oxygène pur. La vitesse d'oxydation égale à 100 cm³ pendant les premières 15 minutes, s'élevait progressivement jusqu'à un maximum de 3,25 l., puis diminuait.

L'oxydation était relancée par des additions successives d'abiétate de cobalt (au total 10 addition de 1 gr. chacune) jusqu'à une absorption totale de 35,1 l. (calculé 33,6 l., fixation 1/2 O₂ par molécule). Le produit d'oxydation est ensuite soumis à un entraînement par la vapeur d'eau ; on obtient ainsi :

- a) une partie entraînable (A) ;
- b) un résidu peu volatil (B).

a) La partie volatile (A) a donné à la distillation les fractions suivantes :

Fractions	Eb	Poids
1-A	56°-58°/23 mm.	75 gr.
2-A	56°-90°/15 mm.	28 gr.
3-A	90°-120°/15 mm.	85 gr.

b) La partie non entraînable (B) a donné par distillation sous le vide :

Fractions	Eb 16 mm.	Poids
1-B	56°-90°	5 gr.
2-B	90°-120°	22 gr.
3-B	120°-146°	7 gr.

Des fractions 3A et 2B on a extrait la verbénone et le verbénol, comme il est dit plus loin.

Le bilan total de l'opération à partir de 408 gr. du pinène est en somme le suivant :

208 gr. de pinène non oxydé, soit..	50,9 %
200 gr. de pinène oxydé, soit	49,1 %

Ces 200 gr. de pinène ont donné :

24 gr. de verbénone pure soit... 10,9 % de la théorie
55 gr. du verbénol pur soit.... 26,4 % de la théorie

VERBÉNONE.

La verbénone a été extraite des fractions 3 A et 2 B par l'action du bisulfite de soude : 252 gr. de sulfite et 90 gr. de carbonate de soude ont été dissous dans 710 cm³ d'eau et cette solution a été agitée avec 107 gr. des fractions : 3 A et 2 B pendant 2 jours.

Par agitation, la verbénone se dissout dans la phase aqueuse, celle-ci, séparée de l'huile et lavée à l'éther, est additionnée de soude, qui libère la cétone.

Le produit obtenu donne à la distillation les fractions suivantes :

Fractions	Eb _{15 mm.}	Poids
1	102°-103°	1 gr.
2	103°-104°	5 gr.
3	104°-105°	17 gr.
4	105°-105,5°	1 gr.

La fraction 104°-105° a comme constantes :

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= +237,40^\circ \\ n_{\frac{21}{D}} &= 1,4952 \\ D_{\frac{0}{0}} &= 0,9876 \end{aligned}$$

Voir le spectre Raman à la fin de ce chapitre.

Ce spectre permet de distinguer parfaitement la verbénone du myrténal.

La semicarbazone de la verbénone, préparée par la méthode de Blumann et Zeitschel [12], avait les constantes suivantes :

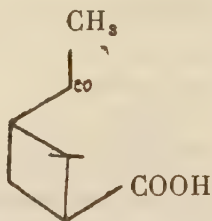
$$\begin{aligned} \text{Fus. à } 206^\circ\text{-}207^\circ \text{ (avec décompos.)} \\ [\alpha]_D &= +77,60^\circ \text{ (alcool)} \end{aligned}$$

qui la distinguent bien de celle du *d*-myrténal.

A partir de verbénone on a préparé une hydroxylamine-oxime fondant à 163° avec décomposition, différent, également, de l'oxime du *d*-myrténal.

OXYDATION DE LA VERBÉNONE
PAR PERMANGANATE DE POTASSE.

5 gr. de la verbénone ont été oxydés par une solution (750 cm³) de permanganate de potasse à 2 %. Après l'oxydation on a séparé le bioxyde de manganèse et la solution a été concentrée dans le vide. Pour séparer les produits neutres on a lavé la solution concentrée à l'éther ; enfin on l'a acidulée par de l'acide sulfurique à 25 % et les acides libérés ont été extraits par l'éther puis cristallisés dans un mélange d'eau et d'alcool. On a ainsi obtenu l'acide pinononique de formule :



Acide pinononique.

Cet acide fond à 130°-131°.

Dosage : pour neutraliser 0,2335 gr. de l'acide fondant à 130-131° on a employé 13,8 cm³ NaOH décimale.

Trouvé	M = 169,2
Calculé pour C ₉ H ₁₄ O ₂	M = 170,0

L'oxydation permanganique distingue donc bien nettement encore la verbénone du myrténal.

VERBÉNOL.

Le verbénol brut, séparé de la verbénone par combinaison bisulfite, a été distillé ; il a fourni les fractions suivantes :

Fractions	Eb _{11 mm.}	Poids	α_D [10 cm.]
1	92-94°	7 gr.	+28,8°
2	94-95°	6 gr.	+53,5°
3	95-96,5°	22 gr.	+80,5°
4	96,5-99°	4 gr.	+109,8°
5	99-102°	12 gr.	+115,4°

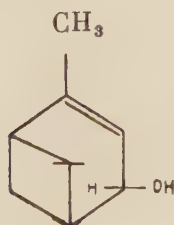
Après plusieurs distillations dans le vide on a séparé une fraction bouillant à 99-100° sous 11 mm. dont les constantes étaient :

$$[\alpha]_D = +103,35^\circ$$

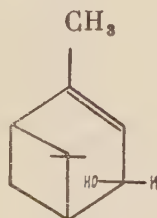
$$n_{\frac{21}{D}} = 1,4922$$

$$D_{\frac{0}{0}} = 0,9820$$

Le fractionnement montre que le verbénol obtenu est un mélange. Il semble contenir les deux isomères cis et trans :



cis-verbénol



trans-verbénol

chacun de ces isomères pouvant d'ailleurs se présenter sous les formes actives et racémiques.

Il ne peut donc y avoir d'hésitation sur la non identité des produits d'oxydation du pinène par SeO_2 avec le verbénol et la verbénone.

L'étude des spectres Raman vient, d'ailleurs, lever défini-

tivement les doutes que l'on pourrait conserver sur ce point.

SPECTRES RAMAN

Dans les tableaux 1 et 2 nous avons donné les spectres Raman du myrténal, de la verbénone, du myrténol, de la myrténylidène-acétone et de son produit hydrogéné.

Nous avons caractérisé les intensités observées par des nombres suivant une échelle arbitraire ; les nombres les plus bas déterminent les raies ou bandes très peu visibles. Les abréviations signifient : *b*-bande, *f*-raie floue, *an*-assez nette, *n*-nette.

TABLEAU 1.

Spectres Raman du myrténol, du myrténal et de la verbénone.

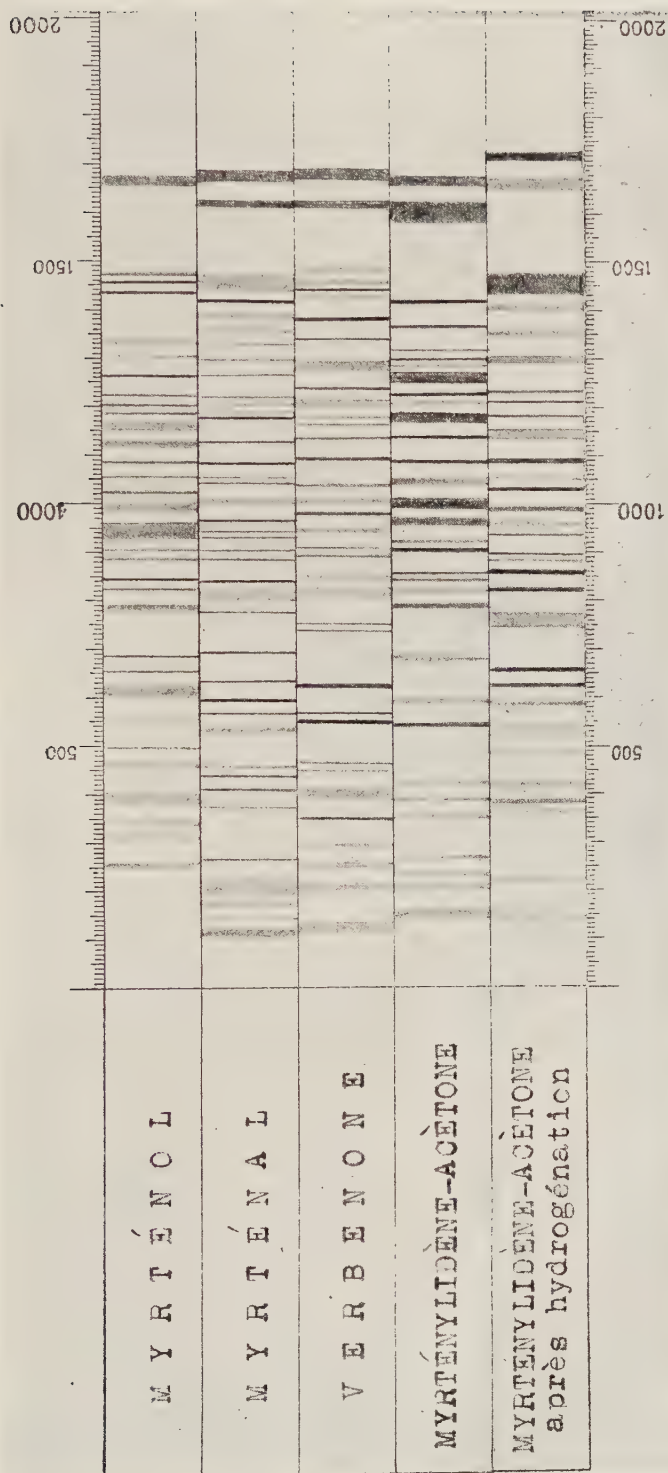
Myrténol		Myrténal		Verbénone	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
258	f 4	102-18	f 5	117-134	b 4
311	f 1	142	an 1	202	f 2
340	f 1	168-175	b 3	251	f 3
386-401	b 2	191-237	b 3	294	f 3
464	an 3	268	n 5	350	n 4
499	an 3	374	n 3	393-414	b 1
553	f 1	389	n 2	453	an 2
600-626	b 3	411	n 5	468	an 2
656	an 4	441	n 5	550	n 10
684	an 5	460	n 3	570	n 5
782-789	b 4	533	f 1	623	n 12
821	n 4	568	n 3	746	n 2
845	n 8	592	n 5	758	n 1
884	an 3	631	n 4	814	f 2
906	an 3	695	n 4	828	f 1
930-962	b 6	777	n 3	860	f 1
983-1003	b 3	801	f 1	893	n 3
1025	an 4	818	f 2	907	n 3
1063	an 4	840	n 6	945	f 3
1085	n 6	885	n 3	978	n 5
1120-1129	b 4	906	n 3	1008	f 1
1153-1167	b 3	933	n 3	1037	f 3
1184	an 5	945	n 3	1092	n 8
1201	an 5	957	an 1	1131	n 3
1225	an 5	963	n 6	1163	n 2
1264	n 6	1001	f 3	1176	n 2
1305	an 3	1042	n 3	1201	b 2
1330	an 5	1053	n 2	1242	n 5
1434	an 12	1083	n 6	1273-1293	b 3
1451	an 10	1126	n 6	1340	n 3
1469	f 5	1172	n 8	1379	n 8
1656-1671	f 8	1183	n 2	1425	f 1
		1203	n 2	1439	n 4
		1217	n 3	1457	f 3
		1263	n 3	1482	f 1
		1299	n 3	1619	an 10
		1326	n 2	1679	f 15
		1360	f 2		
		1386	f 3		
		1418	n 15		
		1442-1471	b 2		
		1616	an 25		
		1677	f 25		

TABLEAU 2.

Spectres Raman de la myrténylidène-acétone et de son produit hydrogéné.

Myrténylidène-acétone		Myrténylidène-acétone après hydrogénation	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
142-161	b 2	142	f 1
202	f 1	223	f 1
233	f 1	360	f 1
267	f 1	381	f 2
356	f 1	421	f 1
388	f 1	487	f 1
424	f 1	522	f 1
544	an 2	540	f 1
590	f 1	592	f 3
695	f 1	623	an 5
783	f 3	653	an 10
820	f 1	754-771	b 1
842	an 1	821	an 10
857	an 1	860	an 15
901	n 7	880	f 1
919	f 1	898	an 3
957-970	b 5	937	an 2
993-1007	b 15	957	f 2
1044-1056	b 2	990	f 3
1083	an 5	1029	an 10
1131	n 10	1054	f 1
1170-1183	b 20	1085	an 15
1203	f 1	1141-1155	b 2
1219	an 8	1185	an 4
1248-1267	b 15	1216	an 4
1281	f 1	1233	an 4
1296	f 3	1290-1305	b 1
1318	f 1	1346-1359	b 1
1368	f 5	1409-1420	b 1
1421	n 20	1436-1481	b 15
1577-1620	b 25	1656-1672	b 3
1655-1670	b 20	1705-1722	b 10

doubles
liaisons
conjuguées

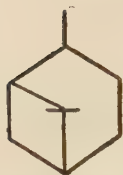


CHAPITRE II

Recherches dans la série des myrtanols (hydro-myrténols).

M. G. Vavon et M^{lle} B. Jakubowicz (16) par leur étude d'hydrogénation catalytique de certaines cétones terpéniques à l'aide du noir de Pt. (en présence d'acide chlorhydrique) ont montré que cette hydrogénation conduit toujours à une proportion largement dominante de l'isomère *cis* [*cis*-bornéol (isobornéol) à partir du camphre, *cis* carvomenthol (isocarvomenthol) à partir de la tétrahydrocarvone etc.], tandis que par l'hydrogénation des mêmes corps à l'aide du sodium et de l'alcool, ou par le chauffage de l'isomère *cis* à 240° en atmosphère d'azote on obtient l'isomère *trans* [*trans* bornéol (bornéol vrai) à partir du camphre, *trans* carvomenthol (carvomenthol) à partir de tétrahydrocarvone].

Nous avons cherché à généraliser ces résultats au cas du myrténol. Déjà dans le chapitre précédent, nous avons mentionné que, dans un essai de préparation de l'éther phtalique acide par le dérivé sodé du myrténol (préparé par l'action du sodium sur la solution xylénique à 140°), nous avons obtenu non l'alcool éthylénique cherché, mais un alcool saturé, le myrtanol (hydro-myrténol) de formule :



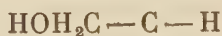
Myrtanol.

L'hydrogénation, à l'aide du platine d'Adams, du myrténal ou du myrténol conduit également au myrtanol, mais le produit obtenu ici se distingue de celui obtenu précédemment par l'hydrogénation à l'aide du sodium par son spectre Raman totalement différent (voir à la fin de ce chapitre).

Nous avons donc encore affaire ici à deux isomères cis et trans :



cis-myrtanol



trans-myrtanol

Nous admettrons pour le moment que, comme dans les cas étudiés par M. Vavon [16], c'est l'isomère cis que nous obtenons par l'hydrogénation catalytique, et l'isomère trans par le sodium.

Nous avons étudié les propriétés physiques de ces deux isomères (cis et trans) et celles de quelques-uns de leurs éthers.

Préparation et étude de l'isomyrtanol (Myrtanol cis).

L'isomyrtanol a été préparé à partir du myrténal (actif ou inactif) et du myrténol (actif ou inactif) de façon suivante :

30 gr. de myrténal ou de myrténol (actif ou inactif) sont dissous dans 30-50 cm³ d'acide acétique et hydrogénés en présence de 2-4 gr. de platine d'Adams [15]. La vitesse d'hydrogénation variait entre 30-100 cm³ par 5 minutes. Après hydrogénation on a séparé le platine (par filtration) et le produit de la réaction a été précipité par l'eau et extrait par l'éther. L'extrait étheré a été séché sur le sulfate de soude, l'éther a été séparé par distillation et le produit d'hydrogénation a été rectifié.

a) *Isomyrtanol à partir du myrténal :*

Par l'hydrogénation on a fixé 8,95 l. d'hydrogène (calculé pour 4 H par molécule : 8,96 l.). L'isomyrtanol, préparé à partir du myrténal droit, avait les constantes suivantes :

$$[\alpha]_D = +20,67^\circ \quad n_{\frac{21,5}{D}} = 1,4900 \quad D_{\frac{19}{22}} = 0,9769$$

Eb. 122° sous 20 mm.

et l'isomyrtanol à partir du myrténal inactif :

Eb. 125°-126° sous 21 mm.

$$n_{\frac{19}{D}} = 1,4890 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9825$$

b) *Isomyrtanol à partir du myrténol droit :*

Pendant l'hydrogénation on a fixé 4,855 l. d'hydrogène (calculé pour 2 H par molécule 4,48 l.). L'isomyrtanol préparé à partir du myrténol droit a pour les constantes :

Eb. = 113°-113,8° sous 14 mm.

$$[\alpha]_D = +18,01^\circ \quad n_{\frac{22}{D}} = 1,4896 \quad D_{\frac{0}{0}} = 0,9830$$

c) *Isomyrtanol du myrténol gauche :*

Eb. = 127,5°-128,5° sous 26 mm. ;

$$[\alpha]_D = -24,48^\circ \quad n_{\frac{21}{D}} = 1,4925 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9803$$

Le spectre Raman de l'isomyrtanol est indiqué à la fin du chapitre.

Pour caractériser l'isomyrtanol on a préparé l'éther phtalique acide, l'éther acétique, le chlorure de myrtanyle et on est passé par l'oxydation chromique à l'isomyrtanal.

ÉTHER PHTALIQUE ACIDE.

5,5 gr. de *d*-isomyrtanol ont été chauffés à 140° avec 5 gr. d'anhydride acétique pendant 4-5 heures. L'éther phtalique a été extrait suivant la méthode habituelle ; on a obtenu 8 gr. d'éther phtalique acide brut, qui, après recristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole, avait pour les constantes :

$$\begin{aligned}\text{Fus. } & 124,5^{\circ}\text{-}125,5^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}} & = +3,75^{\circ} \text{ (alcool)}\end{aligned}$$

Pour neutraliser 0,2000 gr. d'éther phtalique acide on a utilisé 6,65 cm³ NaOH 0,1 N.

$$\begin{aligned}\text{Trouvé } & \dots\dots\dots \text{M} = 300,7 \\ \text{Calculé pour } & \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4 \dots\dots \text{M} = 302,0\end{aligned}$$

L'éther phtalique obtenu à partir de l'isomyrtanol gauche, a les caractères physiques suivants :

$$\begin{aligned}\text{Fus. } & 124,5^{\circ}\text{-}125,5^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}} & = -4,6^{\circ}.\end{aligned}$$

Pour préparer l'éther phtalique acide de l'isomyrtanol inactif, on a recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole un mélange composé de 1 gr. d'éther phtalique acide droit ($[\alpha]_{\text{D}} = +3,75^{\circ}$) avec 0,84 gr. d'éther phtalique acide gauche ($[\alpha]_{\text{D}} = -4,6^{\circ}$). On a ainsi obtenu un éther phtalique acide inactif de constantes :

$$\begin{aligned}\text{Fus. } & 126,5^{\circ}\text{-}127,5^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}} & = 0^{\circ}\end{aligned}$$

PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ACÉTIQUE
DE L'ISOMYRTANOL.

18 gr. d'isomyrtanol droit ont été chauffés à l'ébullition pendant 7 h. 30 m. avec 18 gr. d'anhydride acétique et 5 gr. d'acétate de soude. Le produit de la réaction, précipité par l'eau, a été séché sur le sulfate de soude anhydre et distillé sous la pression réduite. Par distillation on a séparé 16 gr. d'acétate d'isomyrtanyle, qui présente les constantes suivantes :

Eb. 132,5°-133,5° sous 26 mm.

$[\alpha]_D = +15,30^\circ$ $n_{\frac{20}{D}} = 1,4703$ $D_{\frac{20}{20}} = 0,9931$ $D_{\frac{0}{0}} = 1,0012$

Spectre Raman à la fin de ce chapitre.

CHLORURE D'ISOMYRTANYLE.

Nous avons essayé de préparer le chlorure d'isomyrtanyle de la façon suivante : 20 gr. d'isomyrtanyle ont été dissous dans 150 cm³ d'éther de pétrole ; cette solution a été versée progressivement sur 22,7 gr. de PCl₅ dans 100 cm³ d'éther de pétrole. Après distillation de l'éther de pétrole, sous la pression ordinaire, le produit de la réaction a été rectifié sous pression réduite. La majeure partie passe sous 22 mm., de 87° à 97°, mais la distillation est accompagnée d'une décomposition assez avancée, qui entraîne un dégagement d'acide chlorhydrique et un brunissement assez fort du produit. Nous n'avons pas pu obtenir le chlorure d'isomyrtanyle à l'état pur.

A partir du chlorure d'isomyrtanyle brut, nous avons essayé de diverses façons d'obtenir du nopinéne par chauffage avec l'aniline, la quinoleine, le phénate de soude, la potasse ou l'acétate de soude (voir chapitre IV).

OXYDATION DE L'ISOMYRTANOL PAR L'ACIDE CHROMIQUE.

27 gr. d'isomyrtanol inactif ont été dissous dans 54 gr. d'acide acétique et dans ce mélange on a versé progressivement une solution de 22 gr. d'acide chromique dissous dans 44 gr. d'acide acétique à 75 %.

Après l'extraction par l'éther des produits d'oxydation de l'isomyrtanol et distillation du solvant on a soumis le résidu à l'action du bisulfite de soude (63 gr. de sulfite et 22,5 gr. de bicarbonate de soude dans 180 cm³ d'eau.)

L'isomyrtanol qui a été libéré par la soude de la solution sulfiteuse a été obtenu en quantité insuffisante (1 gr.) pour le caractériser ; on a cependant préparé une semicarbazone (en très petite quantité) fondant à 194°-195° [α]_D = 0°.

ANALYSE. — 1,537 mg. de substance a donné 0,252 cm³ N.
à température 20° sous 746 mm.

Calculé pour C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O..	N = 20,09 %
Trouvé	N = 18,75 %

Le résultat de l'analyse montre que la semicarbazone, à cause de la petite quantité, n'était pas bien purifiée.

Préparation et étude du myrtanol (trans).

41 gr. du *l*-myrténol ont été versés dans un ballon de 500 cm³ (muni d'un réfrigérant ascendant) avec 150 cm³ de xylène. Ce mélange a été traité à l'ébullition par 18 gr. (en excès) de sodium, pendant 3 heures. Après la réaction on a séparé le sodium et ajouté 39 gr. d'anhydride phtalique, en chauffant à 140° pendant 6 heures. L'éther phtalique acide extrait suivant la méthode habituelle (rendem. 35 gr.) a été recristallisé dans le mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Le phtalate gauche ainsi préparé a les constantes suivantes :

$$\text{Fus. } 108,5^{\circ}\text{-}109^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = -15^{\circ} \text{ (alcool)}$$

et l'éther phtalique acide inactif :

$$\text{Fus. } 114,5^{\circ}\text{-}116^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}} = 0^{\circ}$$

Par saponification soit de l'éther phtalique acide actif, soit de l'éther inactif (35 gr. d'éther phtalique acide chauffés avec une solution de 22 gr. de KOH dans 250 gr. d'alcool ordinaire), on a obtenu :

a) Le myrtanol (trans) actif (préparé à partir du *l*-myrténol) de constantes :

$$\text{Eb. } 126,5\text{-}127,5^{\circ} \text{ sous } 22 \text{ mm.}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = -26,06^{\circ} \quad n_{\frac{20}{\text{D}}} = 1,4898$$

$$\text{D}_{\frac{0}{\text{D}}} = 0,9858 \quad \text{D}_{\frac{20}{20}} = 0,9784$$

b) Le myrtanol (trans) inactif (à partir du *i*-myrténol) ayant comme constantes :

$$\text{Eb}_{19 \text{ mm.}} = 122^{\circ}\text{-}123^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}} = 0^{\circ} \quad n_{\frac{20}{\text{D}}} = 1,4894$$

$$\text{D}_{\frac{0}{\text{D}}} = 0,9859 \quad \text{D}_{\frac{20}{20}} = 0,9792$$

Spectre Raman du myrtanol (trans), à la fin du chapitre.

ÉTHER ACÉTIQUE DU MYRTANOL (TRANS).

12 gr. du *l*-myrtanol ont été chauffés à l'ébullition pendant 6 heures avec 12 gr. d'anhydride acétique et 3 gr. d'acétate de soude. L'éther obtenu a été distillé sous vide. Les caractères physiques trouvés pour l'éther acétique du myrtanol (trans) étaient les suivants :

$$\text{Eb. } 127,5\text{-}128,5^{\circ} \text{ sous } 18 \text{ mm.}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = -21,51^{\circ} \quad n_{\frac{20}{\text{D}}} = 1,4700 \quad \text{D}_{\frac{0}{\text{D}}} = 1,0017 \quad \text{D}_{\frac{20}{20}} = 0,9926$$

Voir le spectre Raman à la fin de ce chapitre.

OXYDATION DU MYRTANOL (TRANS)
PAR L'ACIDE CHROMIQUE.

Le myrtanol (trans) a été oxydé et séparé suivant la même méthode et dans les mêmes conditions que pour l'isomyrtanol (voir page 38).

Par l'oxydation de 27 gr. de myrtanol on a obtenu 3 gr. de produit brut, bouillant à 100°-112° sous 14 mm. A partir de cette fraction on a préparé une semicarbazone par la méthode classique.

SEMICARBAZONE.

Cette semicarbazone, recristallisée dans l'alcool méthylique, avait les constantes physiques suivantes :

Fusion : 169°-170°

$[\alpha]_D = 0^\circ$

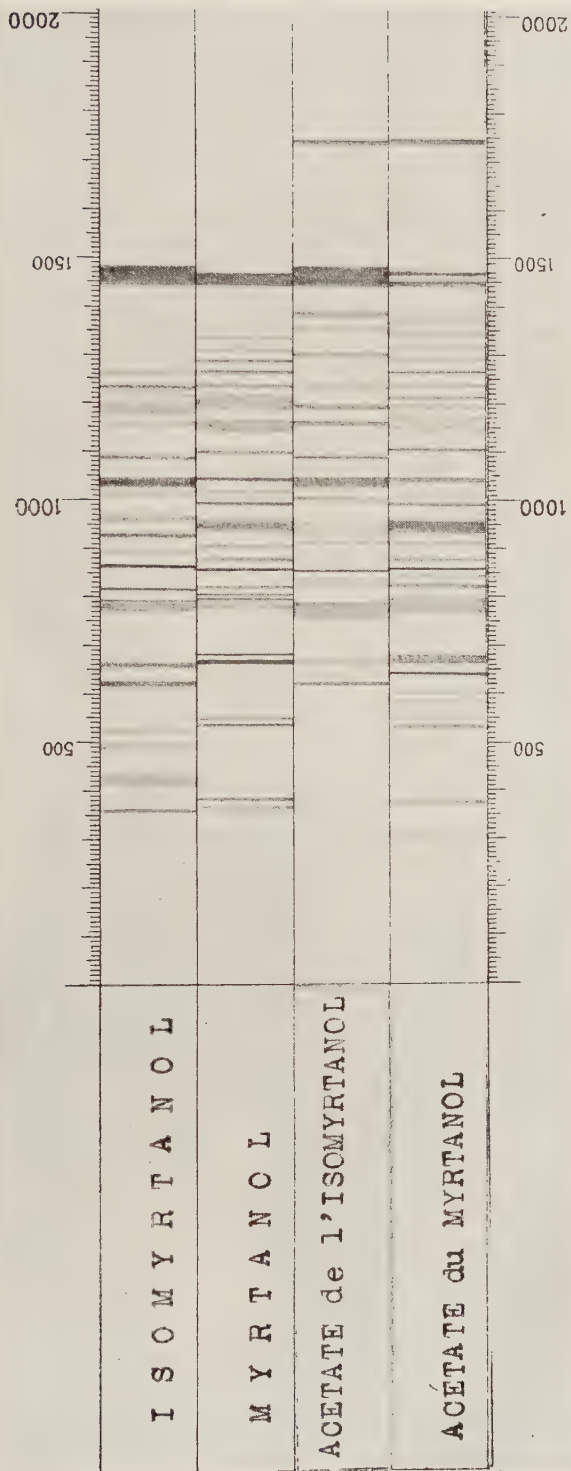
ANALYSE. — 1,480 mg. de substance a donné 0,255 cm³ N. à température 16° sous 758 mm.

Calculé pour $C_{11}H_{19}N_3O..$ N = 20,09 %

Trouvé N = 20,28 %

Le résultat de l'analyse confirme bien que le produit fondant à 169°-170° est la semicarbazone du myrtanal (trans).

Si nous n'avons pu isoler les myrtanals cis et trans eux-mêmes, les différences entre les solubilités des semicarbazones dans l'alcool méthylique et entre leurs points de fusion les distinguent nettement.



SPECTRES RAMAN

Les tableaux qui suivent reproduisent les spectres du myrtanol cis (isomyrtanol), du myrtanol trans et de leurs éthers acétiques.

(abréviation : *b*-bande, *f*-raie floue, *an*-assez nette, *n*-nette.)

TABLEAU 3.

Spectres Raman de l'isomyrtanol (myrtanol-cis) et de myrtanol (trans).

Isomyrtanol		Myrtanol	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
355	f 2	368	f 2
411-432	b 1	379	f 2
497	f 1	535	f 2
522	f 1	549	f 1
616-626	b 6	663	an 5
653-666	b 5	676	an 7
771-796	b 3	777	f 1
819	n 5	792	an 3
861	n 10	802	an 3
893	f 1	821	an 1
937	f 4	857	an 8
961	b 3	877	f 3
1008	f 3	906	f 2
1021-1046	b 10	937-958	b 4
1084	an 4	992	an 4
1157	f 4	1019	f 1
1182-1191	b 3	1046	n 6
1211	f 2	1100	an 3
1233	f 4	1141-1161	b 3
1255	f 1	1196-1213	b 3
1445-1481	b 10	1234	f 3
		1263	f 3
		1287	f 3
		1310	f 1
		1337	f 1
		1446	an 8
		1460	an 8

Ces 2 alcools isomères sont très nettement différenciés par leurs spectres.

TABLEAU 4.

Spectres Raman d'acétates de l'isomyrtanol et du myrtanol.

Acétate d'isomyrtanol		Acétate du myrtanol	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
621	n 3	311	f 1
666	f 1	387	an 2
762-792	b 1	530	f 2
821	f 2	550	f 1
839	f 1	586	f 1
859	an 4	610	f 1
916	f 1	646	an 4
939	f 1	664-678	b 3
957	f 1	788-804	b 3
1001	f 1	821	an 2
1024-1045	b 3	841-862	b 4
1085	an 3	880	f 1
1159	an 4	914	f 2
1190	an 3	938-958	b 4
1238	b 1	997	an 3
1304	f 1	1047	an 4
1360	f 1	1109	an 3
1388	f 1	1149	f 2
1444-1483	b 8	1169	f 2
1746	an 1	1199	f 2
		1213	an 2
		1236	an 2
		1266	an 2
		1293	f 2
		1315	f 2
		1341	f 2
		1365	f 2
		1390	f 2
		1444	an 5
		1460	an 5
		1747	an 3

L'étude de ces spectres montre que :

- 1° les deux alcools obtenus par nous, sont deux variétés isomériques très nettement différentes ;
- 2° les spectres de l'acétate d'isomyrtanyle et de l'alcool correspondant sont presque identiques (sauf la raie 1747) ;
- 3° les spectres de l'acétate du myrtanyle et de l'alcool

correspondant sont différentes (les raies différentes : 387 (an 2) ; 646 (an 4) ; 914 (f 2) ; 997 (an 3) ; 1109 (an 3) ; 1747 (an 3) (radical acétyle).

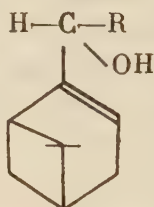
Les résultats des recherches exposées dans ce chapitre peuvent être résumés comme suit :

- a) l'hydrogénation du myrténol et du myrténal par le platine d'Adams conduit à l'isomère cis (isomyrtanol) ;
 - b) l'hydrogénation du myrténol par le sodium conduit à l'isomère trans (myrtanol) ;
- Ces faits sont d'accord avec ceux signalés par M. Vavon et M^{lle} Jakubowicz [16] ;
- c) l'oxydation chromique de ces alcools (cis et trans myrtanols) conduit à des produits donnant avec la semicarbazide des semicarbazones nettement différentes. Ces semicarbazones semblent correspondre aux deux myrtanals isomères ;
 - d) les myrtanols cis et trans n'avaient pas été préparés avant notre travail.
-

CHAPITRE III

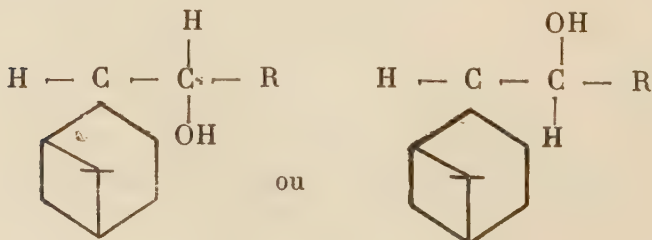
Synthèse d'alcools secondaires par l'action, sur le myrténal du réactif de Grignard.

En faisant réagir le réactif de Grignard (17) sur le myrténal, nous avons réussi à préparer quelques alcools secondaires de type suivant :

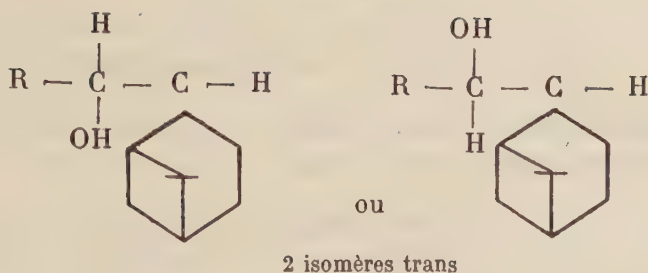


(R étant un radical gras ou aromatique : CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5)

Les alcools secondaires ainsi préparés n'étaient pas connus, ils permettent la préparation des alcools saturés correspondants, corps intéressants par les isoméries qu'ils présentent :



2 isomères cis



En somme : 8 isomères actifs et 4 isomères racémiques en deux groupes cis et trans. Parmi ces isomères il a été possible d'obtenir et de distinguer des isomères cis et trans.

Dans ce chapitre nous signalerons les résultats obtenus dans cette étude.

Préparation des alcools secondaires (myrtényliques).

Nous avons traité 10 gr. de magnésium par le bromure de méthyle, ou d'éthyle (40 gr.) ou de phényle (54 gr.) dissous dans 200 cm³ d'éther, puis le magnésien obtenu a été traité par 50 gr. de myrténal gauche (dans les conditions ordinaires).

Après la réaction, on détruit le magnésien par l'acide sulfurique largement dilué par de l'eau glacée ; on a séparé la couche étherée, qui est séchée sur du carbonate de potasse, puis distillée.

Le produit de la réaction est rectifié sous pression réduite. Nous avons obtenu les rendements suivants en alcools (par rapport à l'aldéhyde employé) :

a) méthyl-myrténylique (fr. 107-110°/13 mm.) soit : 92,22 %.

b) éthyl-myrténylique (fr. 114-119°/18 mm.) soit : 96,66%.

c) phényl-myrténylique (fr. 180-182°/13 mm.) soit : 30,00 %.

1° *Étude de l'alcool méthyl-myrténylique.*

Après distillation dans le vide, nous avons obtenu les fractions suivantes (sous 13 mm.) :

1	107°-108° sous 13 mm.	3,5 gr.
2	108°-109° —	43,0 gr.
3	109°-110,5° —	4,5 gr.

La fraction 108°-109° est un liquide incolore à odeur fine, ayant pour constantes :

$$[\alpha]_D = -40,14^\circ$$

$$n_{\frac{20}{D}} = 1,4914$$

$$D_{\frac{20}{20}} = 0,9652$$

$$RM = \text{calculé } 49,66$$

$$RM \text{ trouvé } = 49,84$$

Voir le spectre Raman à la fin du chapitre.

Hydrogénation de l'alcool méthyl-myrténylique.

a) *Par le platine d'Adams* : 24 gr. de l'alcool méthyl-myrténylique ont été dissous dans 50 gr. d'acide acétique puis hydrogénés en présence de 3 gr. de platine d'Adams. On a fixé 3,34 l. d'hydrogène (calculé 3,24 l.). La durée de l'hydrogénation a été de 1 h. 20 m.

Après séparation du platine par filtration, le produit de la réaction a été précipité par l'eau, séché sur du sulfate de soude puis distillé sous pression réduite.

Distillation :

Fractions	Eb _{12 mm.}	Poids
—	—	—
1	90°-113°	3 gr.
2	113°-114°	2 gr.
3	114°-115°	16,5 gr.

La fraction principale 114°-115° avait les constantes suivantes :

$$[\alpha]_{5770,9} = -22,19^{\circ} \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4870 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9687$$

$$\text{RM calculé} = 50,12 \quad \text{RM trouvé} = 49,87$$

b) *Par le sodium* : 28 gr. de l'alcool méthyl-myrténique ont été dissous dans 50 gr. de xylène et hydrogénés par 12 gr. de sodium, en chauffant ce mélange à l'ébullition pendant 6 h.

Après la séparation du sodium inattaqué, on a ajouté de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, jusqu'à la réaction neutre et extrait par l'éther le produit de la réaction. Après la distillation dans le vide on a obtenu 11 gr. d'un alcool bouillant à 121°-122°/16 mm. de constantes :

$$[\alpha]_{5770,9} = -19,28^{\circ} \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4876 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9683$$

$$\text{R M calculé} = 50,12 \quad \text{RM trouvé} = 49,88$$

Les constantes des 2 alcools diffèrent donc très peu ; le spectre Raman (voir à la fin du chapitre) nous montrera, qu'il s'agit cependant de produits nettement différents que nous devons considérer comme des isomères cis et trans.

Pour essayer de les caractériser autrement, nous avons préparé leurs éthers acétiques.

PRÉPARATION DES ÉTHERS ACÉTIQUES.

a) *De l'alcool obtenu par hydrogénation à l'aide du platine* : 15 gr. de la fraction 114-115°/12 mm. ont été chauffés avec 10 gr. d'anhydride acétique en solution dans le xylène (15 gr.) à l'ébullition pendant 6 h. Après distillation sous vide, nous avons obtenu 16,5 gr. d'acétate, bouillant à 122,5°-123, 5°/15 mm. de constantes :

$$\text{RM calculé} = 58,92$$

$$\text{RM trouvé} = 59,72$$

$$\text{Indice de saponification} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculé} = 269 \\ \text{trouvé} = 266 \end{array} \right.$$

$$[\alpha]_{5770,9} = -22,56^{\circ} \quad n_{\frac{21}{D}} = 1,4670 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9749$$

b) De l'alcool préparé par l'hydrogénation par le sodium :
11 gr. de la fraction 121-122°/16 mm. ont été dissous dans
11 gr. du xylène et chauffés à l'ébullition pendant 6 h.
avec 8 gr. d'anhydride acétique. On a obtenu 9 gr. d'acé-
tate pur, bouillant à 126-127,5° sous 18 mm. de constantes :

$$[\alpha]_{5770,9} = -16,75^{\circ} \quad n_{\frac{21}{D}} = 1,4712 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9750$$

$$\text{RM calculé} = 58,92$$

$$\text{RM trouvé} = 60,20$$

$$\text{Indice de saponification} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculé} = 269 \\ \text{trouvé} = 250,8 \end{array} \right.$$

L'étude comparative des spectres Raman (voir à la fin
du chapitre) de ces alcools et de leurs éthers acétiques mon-
tre, que par l'hydrogénation de l'alcool méthyl-myrtény-
lique, nous avons obtenu deux isomères. Par analogie avec
ce qui précède nous admettons que c'est la variété cis
qui est obtenue par hydrogénation à l'aide du platine,
et la variété trans par hydrogénation par le sodium. Par
analogie toujours nous appellerons l'isomère cis-alcool
méthyl-iso-myrtanylique, l'isomère trans-alcool méthyl-
myrtanylique.

2° Étude de l'alcool éthyl-myrténylique.

Nous avons fractionné sous pression réduite le produit
brut de l'action du bromure d'éthyle sur le myrténal, en
obtenant les fractions suivantes :

Fractions	Eb _{18 mm.}	Poids
1	114°-116,5°	3,5 gr.
2	116,5°-117,5°	3,5 gr.
3	117,5°-119°	45,0 gr.
4	119°-119,5°	6,0 gr.

La fraction 117,5-119° présentait les caractères physiques suivants :

$$[\alpha]_{5770,9} = -31,72^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4910 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9616$$

$$\text{RM calculé} = 54,26; \quad \text{RM trouvé} = 54,13$$

Pour caractériser la fonction alcoolique de l'alcool éthyl-myrténylique, nous l'avons oxydé par l'acide chromique et nous avons caractérisé la cétone obtenue par sa semicarbazone et son oxime.

OXYDATION DE L'ALCOOL ÉTHYL-MYRTÉNYLIQUE PAR L'ACIDE CHROMIQUE.

6 gr. de l'alcool de la fraction 119-119,5° sont dissous dans 12 gr. d'acide acétique et oxydés par 5 gr. d'acide chromique en solution dans l'acide acétique (10 gr.) à 75 %.

Le produit de la réaction est extrait à l'éther puis neutralisé par le carbonate de soude. Après une distillation dans le vide on a obtenu 1,75 gr. du produit de l'oxydation, bouillant à 130-133° sous 12 mm.

Semicarbazone. — On l'a préparée par la méthode classique: 0,75 gr. de cétone ont été agités avec la solution concentrée de 0,75 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 0,5 gr. d'acétate de soude pendant 5 h. Après recristallisation dans l'alcool éthylique, la semicarbazone obtenue fond à 192-193° (avec décomp.).

La quantité de la semicarbazone obtenue n'était pas suffisante pour l'analyse.

L'*oxime*, préparée par la méthode d'Auwers [7], était un produit liquide.

A côté de ces dérivés, nous avons essayé d'hydrogéner l'alcool éthyl-myrténylique.

HYDROGÉNATION DE L'ALCOOL ÉTHYL-MYRTÉNYLIQUE.

a) *Par le platine d'Adams* : Nous avons hydrogéné l'alcool éthyl-myrténylique dans les mêmes conditions que pour l'alcool méthyl-myrténylique (voir chapitre III, p. 46). Après l'hydrogénation, le produit brut a été rectifié sous pression réduite :

Distillation :

Fractions	Eb _{12 mm.}	Poids
1	90°-119°	2 gr.
2	119°-120°	13 gr.
3	120°-121°	3,5 gr.

La fraction 119°-120° présentait les caractères physiques suivants :

$$[\alpha]_D = -27,44^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4871 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9656$$

$$\text{RM calculé} = 54,73 \quad \text{RM trouvé} = 54,20$$

b) *Par le sodium* : Pour cette hydrogénation, nous avons utilisé la même méthode que pour l'alcool méthyl-myrténylique (voir p. 47).

Nous avons obtenu un produit bouillant à 130°-131° sous 14 mm. de constantes :

$$[\alpha]_{5770,9} = -23,87^\circ \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4882 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,9635$$

Le spectre Raman a montré que le corps ci-dessus est presque identique à l'alcool éthyl-myrténylique (une double liaison en 1658 cm⁻¹). La réaction de l'hydrogénation de l'alcool éthyl-myrténylique par le sodium dans ces conditions n'est donc pas complète.

Pour caractériser l'alcool éthyl-iso-myrtanylique obtenu à l'aide du platine d'Adams, nous avons préparé l'éther acétique.

ÉTHER ACÉTIQUE.

15 gr. de l'alcool (fr. 119-120°/12 mm. et 120-121°/12 mm. ont été dissous dans 15 gr. du xylène et ce mélange a été chauffé à l'ébullition pendant 6 h. avec 10 gr. de l'anhydride acétique.

Après la distillation sous la pression réduite, nous avons obtenu 12 gr. d'éther acétique de constantes :

$$\begin{array}{ll} \text{Eb}_{19 \text{ mm.}} = 136-137^{\circ} & [\alpha]_{5770,9} = -27,72^{\circ} \\ n_{\frac{21}{D}} = 1,4700 & D_{\frac{20}{20}} = 0,9739 \\ \text{RM calculé} = 61,1 & \text{RM trouvé} = 60,7 \\ \text{Indice de saponification} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculé} = 252,0 \\ \text{trouvé} = 238,0 \end{array} \right. \end{array}$$

3° Étude de l'alcool phényl-myrténylique.

L'alcool brut, obtenu par l'action du myrténal sur le bromure de phényle magnésien, a été distillé dans le vide.

Distillation :

Fractions	Eb _{13 mm.}	Poids
1	107°-130°	9 gr.
2	130°-180°	6 gr.
3	180°-182°	11 gr.

(rendements du produit à partir de 25 gr. du myrténal).

La fraction 180-182° avait pour constantes :

$$\begin{array}{lll} [\alpha]_{5770,9} = -10,03^{\circ} & n_{\frac{21}{D}} = 1,5506 & D_{\frac{20}{20}} = 1,0465 \\ \text{RM calculé} = 69,13 & \text{RM trouvé} = 69,9 \end{array}$$

Le spectre Raman de la fraction 180°-182° est indiqué à la fin du chapitre. Par suite de l'insuffisance de la quantité d'alcool phényl-myrténylique obtenu, nous n'avons pas pu préparer les produits d'hydrogénation. L'éther phtali-

que acide, préparé à partir du phényl-myrtényle, était un liquide et nous n'avons pas pu obtenir l'éther phtalique acide sous forme cristalline propre.

En résumé, l'étude comparative de ces alcools secondaires a montré que :

- a) l'action sur le myrténal du réactif de Grignard donne les alcools secondaires attendus : méthyl, éthyl et phényl-myrtényliques ;
- b) l'hydrogénation des alcools méthyl ou éthyl myrtényliques (par le sodium ou platine d'Adams) donne suivant le réactif employé des isomères différents, vraisemblablement isomères cis et trans des alcools saturés correspondants.

SPECTRES RAMAN

Dans les tableaux 5, 6, 7, 8 nous avons donné les spectres Raman des alcools : méthyl, éthyl et phényl-myrtényliques puis des alcools méthyl et éthyl-myrtanyliques (cis, trans) et leurs acétates. Les différences considérables que l'on relève dans ces spectres permettent aisément d'identifier ces différents produits. Nous avons souligné les raies les plus caractéristiques (les chiffres gras).

TABLEAU 5.

Spectres Raman des alcools : méthyl, éthyl et phényl-myrténiques.

Alcool méthyl-myrténique		Alcool éthyl-myrténique		Alcool phényl-myrténique	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
147	f 1	255-266	b 3	145-187	b 1
161-180	b 2	313	f 1	240	f 1
248-263	b 4	352	f 1	294	f 1
282	f 2	391	f 1	386	f 2
314	f 1	440	f 1	408	f 2
339-358	b 1	467	f 1	462	f 1
386-391	b 4	510	f 1	511	f 1
437	f 1	566	f 1	538	f 1
460-488	b 3	604-615	b 5	618	n 10
563	f 2	640	f 1	643	f 1
610	n 16	661	f 1	665	n 8
664	an 5	705	f 1	714	f 1
685	f 2	769	f 1	736	f 1
699	an 3	787	f 1	761	f 1
764	n 15	813-826	b 2	788	f 1
808	f 1	842-851	b 5	809	f 3
824	f 4	891	n 3	839	f 1
849	n 20	917	n 3	863	f 1
888	an 8	938-966	b 6	890	f 3
913	n 15	1002	f 1	943	f 3
937-965	b 10	1039-1050	b 3	975	f 3
986	f 3	1060	an 3	1001	n 25
1000-1012	b 4	1080-1090	b 4	1033	an 4
1045-1091	b 7	1136	an 3	1079-1088	b 1
1138	n 15	1169-1186	b 4	1139-1158	b 2
1168-1188	b 20	1207	f 2	1182-1206	b 2
1206	an 13	1219	f 2	1233	an 4
1227	an 15	1268	n 7	1448	an 1
1271	n 20	1307	f 1	1602	n 20
1296-1314	b 3	1333	n 4	1627	n 15
1334	n 12	1433	n 10	1682	n 13
1381 (?)	f 1	1457	an 7		
1432	an 10	1474	an 5		
1455	an 10	1658	n 20		
1475	an 9				
1658	n 25				

TABLEAU 6.

*Spectres Raman des alcools : méthyl iso-myrtanylique
et méthyl-myrtanylique.*

Alcool méthyl-iso-myrtanylique		Alcool méthyl-myrtanylique	
N cm-1	intensité	N cm-1	intensité
317-340	b 2	162	f 1
381	f 2	304	f 1
411	f 1	373-388	b 1
562	f 1	556	f 2
638	n 10	590	f 1
673	f 1	643	f 1
771	f 2	670-678	b 2
798	f 2	747	f 1
824	an 5	776	f 1
858	f 1	809	an 4
873-889	b 3	830	f 1
907	f 1	855	f 1
923	f 1	882	an 4
939	an 1	918	f 1
942	an 1	942	f 1
976	f 2	972	f 1
1001	an 3	995	f 1
1027-1039	b 5	1033	f 1
1089	an 5	1068	f 1
1158	n 6	1098	f 1
1188	an 2	1120	f 1
1214	f 1	1143	f 1
1242	f 1	1165	f 1
1301	f 1	1191-1211	b 2
1343	f 1	1239	f 1
1370	f 1	1258	f 2
1442-1479	b 10	1300	f 1
		1321	f 1
		1346	f 1
		1361	f 1
		1382	f 1
		1409	f 1
		1426	f 1
		1441-1479	b 4

TABLEAU 7.

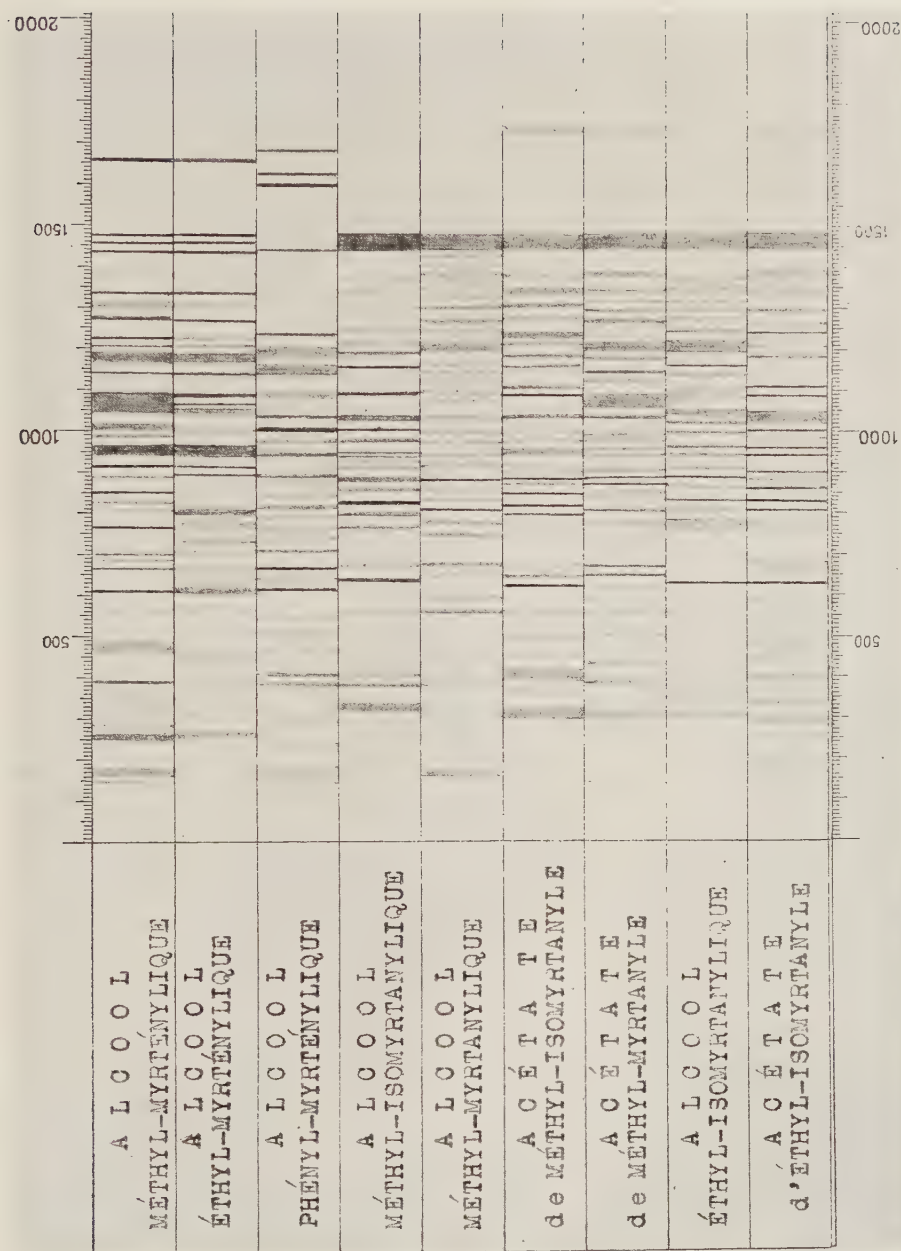
*Spectres Raman d'acétates : de méthyl-iso-myrtanyle
et méthyl-myrtanyle.*

Acétate de méthyl-iso-myrtanyle		Acétate de méthyl-myrtanyle	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
300-321	b 1	134	f 1
361	f 1	294-313	b 1
391-422	b 1	385	f 1
457	f 1	436	f 1
487-507	b 1	498	f 1
522	f 1	556	f 2
559	f 1	588	f 1
624	an 8	612	f 1
644	f 1	643	f 2
671	f 1	670	f 2
769	f 1	777	f 1
795	an 2	806	an 3
820	an 3	828	f 2
846	an 2	846	f 2
869	f 1	868	an 2
880	an 4	884	an 2
901	f 1	905	f 2
916	f 1	940	f 1
939-956	b 2	955	f 1
978	f 1	975	f 1
1000	f 1	995	f 1
1028-1038	b 3	1035	f 2
1086	an 5	1059-1089	b 2
1104	f 3	1126	f 1
1159	f 3	1145	f 2
1187	f 3	1177	f 1
1210	f 1	1194-1214	b 2
1226-1238	b 2	1235	f 1
1274	f 1	1268	f 2
1302	f 2	1294	f 1
1332-1346	b 2	1315	f 1
1366-1374	b 2	1342	f 2
1442-1476	b 5	1384	f 2
1729-1744	b 4	1442-1476	b 10
		1730-1745	b 4

TABLEAU 8.

Spectres Raman d'alcool éthyl-isomyrtanylique et leur acétate.

Alcool éthyl-isomyrtanylique		Acétate d'éthyl-isomyrtanyle	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
305	f 3	145	an 1
352	f 1	170	f 1
384	f 1	191-210	b 1
415	f 1	261	f 1
629	an 8	289-305	b 3
761-782	b 1	333	f 2
807	f 2	361	f 2
825	an 6	387-401	b 2
860	f 2	421	f 1
891	an 5	445	f 1
917	f 1	476-496	b 1
938	an 2	531	f 1
957	f 2	572	f 1
995	an 2	584	f 2
1019	f 1	624	n 20
1033-1050	b 2	667-679	b 2
1080-1105	b 2	766-786	b 2
1137	f 1	804	n 7
1158	an 4	823	n 10
1189-1215	b 2	862	an 5
1238	an 2	876	f 1
1271	f 1	901	n 5
1296	f 1	941	an 5
1317	f 1	959	an 7
1334	f 1	983	f 1
1343	f 1	1002	n 10
1370	f 1	1017-1048	b 3
1442-1479	b 10	1087	an 8
1657	f 1	1110	an 8
		1186	n 3
		1211	f 1
		1225	f 1
		1238	n 5
		1265	f 1
		1297	an 2
		1328-1355	b 1
		1367-1392	b 1
		1442-1481	b 15
		1730	b 5



CHAPITRE IV

Étude des sous-produits de la réaction de l'oxyde de sélénium sur le pinène : carbures éthyléniques.

Dans le chapitre premier nous avons montré que l'oxydation du pinène par l'oxyde sélénieux conduit au myrténal et au myrténol comme produits principaux ; à côté de ceux-ci, par la pyrolyse du résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, nous avons obtenu un mélange de carbures non saturés (170 gr. soit 25,8 % du pinène transformé).

Ces carbures ont été rectifié sous vide avec une colonne Dupont. Suivant leurs origines ils ont donné les fractions suivantes :

1° Carbures provenant du d-pinène.

Fractions	press.	poids	temp. eb	$n_{\frac{20}{D}}$	$\alpha_{\frac{20}{D}}$	d_{20}
1	12 mm.	52 gr.	52,5-53°	1,4859	-20,00°	0,8746
2	—	49 —	52,5-53°	1,4862	-18,40°	0,8749
3	—	50 —	53°	1,4858	-10,60°	0,8746
4	—	45 —	53°	1,4840	- 0,60°	0,8741
5	—	45 —	53-54°	1,4820	+ 9,90°	0,8723
6	—	25 —	54-58°	1,4838	+12,60°	0,8715

2° Carbures provenant du l-pinène.

Fractions	press.	poids	temp. eb	$n_{\frac{20}{D}}$	$\alpha_{\frac{20}{D}}$	d_{20}
1	12 mm.	47 gr.	52,5°	1,4872	+20,20°	0,8748
2	—	52 —	—	1,4876	+19,50°	0,8750
3	—	50 —	53°	1,4869	+15,00°	0,8749
4	—	45 —	53-54°	1,4842	+ 0,30°	0,8755
5	—	30 —	54°	1,4820	-11,40°	0,8750
6	—	25 —	54-100°	1,5027	- 3,00°	0,9635

3^o Carbures provenant du *i*-pinène.

Fractions	press.	poids	temp. eb	$n_{\frac{25}{D}}$	$\alpha_{\frac{25}{D}}$	$d_{\frac{25}{20}}$
1	30 mm.	60 gr.	69 ^o -70 ^o	1,4862	0 ^o	0,8715
2	23 —	50 —	63 ^o -64 ^o	1,4851	0 ^o	0,8708
3	23 —	29 —	64 ^o -66 ^o	1,4822	0 ^o	0,8700

L'étude des spectres Raman, jointe à celle des dérivés chimiques dont il sera parlé plus loin, montre que les 5^e fractions des deux premiers mélanges, sont constitués de *nopinène* presque pur, *nopinène* droit à partir du pinène droit, *nopinène* gauche à partir du pinène gauche. En revanche, dans les premières fractions, à côté de proportions notables de *nopinène*, les spectres Raman décèlent la présence d'au moins un constituant éthylénique nouveau ayant un pouvoir rotatoire inverse de celui du pinène initial. Nous avons cherché à préciser, par l'étude chimique, la nature de ce constituant.

1. *Hydrogénation.*

Le carbure inconnu possède deux doubles liaisons visiblement conjuguées ; ce fait apparaît nettement sur le spectre Raman des fractions de tête qui le contiennent. Nous avons donc été conduit à étudier la nature des corps donnés par hydrogénation.

a) *Hydrogénation catalytique* (fixation 2 H.). — 20 gr. de carbure de la fraction 1. (lévogyre) ont été dissous dans 10 cm³ d'alcool absolu et hydrogénés en présence de 2 gr. de platine d'Adams. On a arrêté l'hydrogénation, après avoir fixé 3,435 l. d'hydrogène (calculé pour une double liaison 3,360 l.).

Après séparation du platine, le produit de la réaction a été distillé sous pression réduite. Il bouillait à 62^o sous 18 mm., ses constantes étaient :

$$\alpha_{\frac{20}{D}} = +30,9^{\circ} \quad n_{\frac{20}{D}} = 1,4663 \quad D_{\frac{0}{D}} = 0,8708 \quad D_{\frac{20}{20}} = 0,8626$$

Le spectre Raman de cette fraction a permis de l'identifier avec un mélange de pinène et de pinane. Le nopinène présent a donc été complètement hydrogéné et le carbure diénique a donné du pinène.

La fraction bouillant à 62°/18 mm. a été soumise à une nouvelle hydrogénation catalytique, poussée, cette fois, à fond.

Il a été fixé 855 cm³ de H pour 12 gr. produit : calculé pour une double liaison 2 l. de H.

Le produit obtenu distillait sous la pression ordinaire à 163°-165° (761 mm.), et avait les constantes :

$$\alpha \frac{20}{D} = 22,72^{\circ} \quad n \frac{19}{D} = 1,4650 \quad D \frac{20}{20} = 0,8617$$

Le spectre Raman de cette fraction a permis de l'identifier avec du pinane.

b) *Hydrogénation catalytique* (à fond). — Nous avons repris l'hydrogénation à fond sur la fraction 1^{re} (dextrogyre).

20 gr. de celle-ci sont dissous dans 10 cm³ d'alcool absolu et hydrogénés en présence de 4 gr. de platine d'Adams. On a fixé 5,395 l. d'hydrogène (calculé pour deux doubles liaisons 6,72 l.). Nous avons distillé le produit de la réaction sous la pression ordinaire et nous avons obtenu les fractions suivantes :

1	161-163,5° (758 mm.)	3,5 gr.
2	163,5-165°	13,0 gr.
3	165-166,5°	2,0 gr.

La fraction 163°-165° avait comme constantes :

$$\alpha \frac{20}{D} = -20,55^{\circ} \quad n \frac{19}{D} = 1,4648 \quad D \frac{20}{20} = 0,8607$$

Le spectre Raman de cette fraction montre que c'est du pinane pur.

En somme, l'hydrogénation catalytique (en présence de

platine) du carbure diénique donne, par fixation de 2 H, du pinène et de 4 H du pinane. La quantité d'hydrogène finalement absorbée montre que le mélange initial (1^{re} fraction dextrogyre) comportait :

60 % diène
40 % nopinène

c) *Hydrogénation par le sodium.* — La possibilité d'hydrogéner le carbure diénique par le sodium va confirmer que les doubles liaisons de celui-ci sont conjuguées et la nature du produit d'hydrogénation donnera encore des indications précieuses sur la position des doubles liaisons.

20 gr. de carbure de la 2^e fraction ($\alpha \frac{20}{D} = +19,5^\circ$) sont hydrogénés par 15 gr. de sodium, ajouté par fractions dans la solution alcoolique (100 cm³) du carbure.

Le produit de la réaction est entraîné à la vapeur. Après quatre opérations successives, le produit obtenu distillait sous la pression ordinaire :

155°-157,5° (761 mm.)	2 gr.
157,5°-159° »	14 gr.

La fraction 157°,5-159° avait comme constantes :

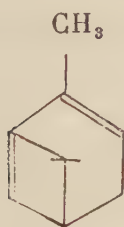
$$\alpha \frac{21}{D} = -25,1^\circ \quad n \frac{21}{D} = 1,4720 \quad D \frac{0}{0} = 0,8715 \quad D \frac{20}{20} = 0,8634$$

Le spectre Raman de cette fraction (voir à la fin du chapitre) montre qu'elle est formée d'un mélange de pinène et de nopinène et cette composition est confirmée par l'étude de produits donnés, par l'oxydation permanganique :

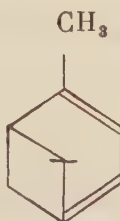
5 gr. de produit ont été oxydés par 11,6 gr. de permanganate de potasse, dissous dans 1.160 cm³ d'eau. Nous avons obtenu des produits acides non cristallisés à partir desquels nous avons pu préparer une semicarbazone, fondant à 198°-199° qui caractérise l'acide pinonique actif.

Les produits non cétoniques d'autre part ont pu cristalliser et donner une très petite quantité d'un acide fondant à 183°.

Les faits précédents conduisent à hésiter, pour représenter le composé diénique présent dans nos fractions, entre les formules suivantes :



I
(1,5)



II
(1,3)

Nous avons cherché à préciser laquelle de ces formules était correcte, par l'étude des produits d'oxydation permanganiques.

2. *Oxydation du carbure diénique par le permanganate de potasse.*

18 gr. des fractions 1^{re} ou 2^e des divers carbures (droit, gauche ou inactif) ont été oxydés par une solution à 3 % de 108 gr. de permanganate de potasse dans 3,6 l. d'eau, en présence de 36 gr. de potasse. Au bout de 2 h. on a séparé MnO₂ et la solution a été évaporée à sec, sous pression réduite. Le résidu solide a été traité par l'alcool absolu. Des sels insolubles dans l'alcool, après décomposition par l'acide sulfurique, on a extrait de l'acide oxalique fondant à 189°-190° (caractérisé par son dosage : 0,0299 gr. d'acide ont utilisé 6,5664 cm³ de KOH de T = 1/10 n ; trouvé M = 91,22, calculé pour C₂H₂O₄... M = 90).

L'extrait alcoolique a été débarrassé par distillation de l'alcool et les produits neutres d'oxydation ont été extraits par l'éther. Ces produits neutres obtenus en petite quantité

(0,5 gr.) fondant à 125°,5-126°,5 (après cristallisation dans le benzène).

ANALYSES DES PRODUITS NEUTRES.

I) 3,829 mg. de substance ont donné 3,30 mg. H ₂ O et 8,98 mg. CO ₂ .		
II) 4,437 mg. de substance ont donné 3,68 mg. H ₂ O et 10,41 mg. CO ₂ .		
Trouvé : I.....	C = 63,96 %	H = 9,64 %
II.....	C = 63,99 %	H = 9,28 %
Calculé pour C ₁₀ H ₁₆ O ₂	C = 61,14 %	H = 9,52 %

Après séparation des produits neutres, les sels des acides sont dissous dans 20 cm³ d'eau, traités par l'acide sulfurique à 25 % et extrait à l'éther. Le mélange acide obtenu a été neutralisé par une solution aqueuse de soude ; une partie du sel de soude a précipité.

ÉTUDE DE LA FRACTION SOLUBLE DU SEL DE SOUDE.

Par traitement à l'acide sulfurique de la fraction soluble du sel de soude, nous avons obtenu 0,2 gr. d'un acide fondant à 226-227°.

Dosage. — Pour neutraliser 0,1453 gr. de l'acide on a utilisé 12,31 cm³ de KOH décimormale.

Calculé pour C ₁₀ H ₁₄ O ₆	M = 230
Trouvé	M = 118 × 2 = 236

Analyse (microanalyse). — 4,337 mgr. de substance ont donné 8,26 mgr. CO₂ et 2,48 mgr. H₂O.

Calculé pour C ₁₀ H ₁₄ O ₆	C = 52,17 %	H = 6,09 %
Trouvé.....	C = 51,94 %	H = 6,40 %

ÉTUDE DE LA FRACTION INSOLUBLE DU SEL DE SOUDE.

Le sel de soude insoluble, a été traité d'autre part par l'acide sulfurique à 25 % et extrait à l'éther. L'acide séparé du sel de soude insoluble avait, suivant l'origine, les constantes :

a) Acide du carbure gauche, provenant du pinène droit fondant à 127-127°,5.

$$[\alpha]_D = + 14,95^\circ \text{ (alcool)}$$

Dosage. — Pour neutraliser 0,2653 gr. de l'acide fondant à 127-127°,5 on a utilisé 14,385 cm³ de NaOH décinormale.

Calculé pour C₁₀H₁₆O₃.... M = 184,00

Trouvé M = 184,42

b) Acide du carbure droit, provenant du pinène gauche, fondant à 127°-128°.

$$[\alpha]_D = - 13,61^\circ \text{ (alcool)}$$

Dosage : Pour 0,1750 gr. de l'acide on a utilisé 9,5 cm³ de NaOH de T = 0,1 n.

Trouvé..... M = 184,2

Calculé pour C₁₀H₁₆O₃.... M = 184,0

c) Acide du carbure inactif, provenant du pinène inactif, fondant à 130°-130°,5 $[\alpha]_D = 0^\circ$

Dosage. — Pour neutraliser 0,2033 gr. de l'acide on a employé 11,025 cm³ NaOH de T = 0,1 n.

Trouvé M = 184,39

Calculé pour C₁₀H₁₆O₃.... M = 184,00

L'acide inactif a été également obtenu par recristallisation dans l'eau d'un mélange de 0,15 gr. d'acide gauche

($[\alpha]_D = -13^{\circ},61$) et 0,1365 gr. de l'acide droit ($[\alpha]_D = +14^{\circ},95$). Fusion de l'acide, préparé à partir des acides actifs, — 130° - $130^{\circ},5$. Le mélange de cet acide avec l'acide obtenu à partir du carbure inactif n'a donné aucune dépression de point de fusion.

Le dosage et le point de fusion de l'acide obtenu à partir du sel de soude insoluble dans l'eau montre que cet acide possède toutes les propriétés de l'acide **nopinique**.

Pour comparer l'acide obtenu par l'oxydation des carbures éthyléniques, avec l'acide nopinique, nous avons préparé celui-ci à partir du nopinène gauche (de l'essence de Bordeaux).

Préparation de l'acide nopinique gauche.

Nous avons préparé l'acide nopinique gauche par l'oxydation du nopinène gauche, en utilisant la méthode, donnée par M. G. Dupont [18].

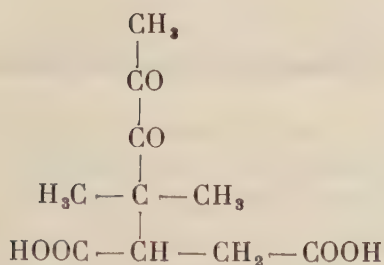
Comme résultat on a obtenu l'acide nopinique de constantes :

$$F. 126,5^{\circ}\text{-}127,5^{\circ} \quad [\alpha]_D = -13,92^{\circ} \text{ (alcool)}$$

Cet acide nopinique a été comparé avec l'acide obtenu par l'oxydation de carbure droit ; le mélange de ces deux acides n'a donné aucune dépression de point de fusion.

Nous avons donc obtenu régulièrement par oxydation des diverses fractions étudiées de l'acide nopinique, et ceci confirme la présence de nopinène dans ces fractions. L'oxydation du carbure diénique nous a en somme donné :

- a) des produits neutres fondant à $125^{\circ},5$ - $126^{\circ},5$, dont nous n'avons pu préciser la nature à cause de la petite quantité obtenue ;
- b) de l'acide oxalique en abondance ;
- c) un diacide fondant à 226 - 227° (une petite quantité), de formule $C_{10}H_{14}O_6$:



Ce résultat semble devoir nous permettre de choisir entre les deux formules précédemment indiquées celle du pinadiène 1,5.

Nous avons d'ailleurs l'intention de reprendre cette étude pour préciser mieux ces résultats.

Nous avons cherché à obtenir des dérivés caractéristiques des carbures étudiés. Les seuls essais qui conduisent à un résultat sont l'hydratation sulfurique et la préparation d'un nitrosochlorure, mais les dérivés obtenus sont ceux du nopinène.

3. *Hydratation par l'acide sulfurique.*

Nous avons agité pendant 10 jours 5 gr. de carbure levogyre (1^{re} fraction) avec 75 cm³ d'acide sulfurique à 75 %. Nous avons obtenu ainsi 1,25 gr. de produit cristallisé fondant à 118°-119° et 1,50 gr. de produit liquide bouillant à 72°-97° sous la pression 22 mm. Le produit cristallisé obtenu n'est autre que l'hydrate de terpine, le mélange avec un échantillon de terpine n'a en effet donné aucune dépression du point de fusion. Quant au produit liquide, il était en trop faible proportion pour en permettre l'étude. La terpine obtenue provient visiblement de l'hydratation du nopinène dont nous avons montré la présence dans le mélange.

4. Préparation d'un nitrosochlorure.

Pour préparer les nitrosochlorures, nous avons utilisé les indications données par Desalbres [19].

On a préparé un mélange de 10 cm³ des carbures éthyléniques, 10 cm³ d'alcool absolu et 10 cm³ de nitrite d'éthyle et on a versé progressivement dans ce mélange fortement refroidi 10 cm³ d'une solution alcoolique anhydre de HCl à 15 %. Après quelques jours on obtient des cristaux, qui sont essorés et recristallisés dans le chloroforme. Le nitrosochlorure, préparé à partir du carbure inactif (3^e fraction) :

fond à 127,5°-128° $[\alpha]_D = 0^\circ$

Le nitrosochlorure préparé à partir du carbure droit (6^e fraction)

fond à 135-137° $[\alpha]_D = + 48,33^\circ$ (chloroforme).

Le nitrosochlorure levogyre obtenu par Desalbres [19] avait les constantes suivantes :

Fus. 136° (variété α) $[\alpha]_D = -72$.

Fus. 144° (variété β)

Nous avons donc ici encore obtenu un dérivé du nopinène présent et non celui du pinadiène.

L'étude des sous-produits de la réaction de SeO₂ sur le pinène montre donc en résumé, que ces produits sont constitués par un mélange de deux carbures :

- a) le nopinène (droit, gauche et inactif), bien caractérisé par formation d'acide nopinique, de nitrosochlorure et hydrate cis-terpine et par son spectre Raman ;
- b) le pinadiène 1,5.

L'action de l'oxyde de sélénium sur le pinène conduit donc à la synthèse du nopinène et du pinadiène 1,5, à partir du pinène.

La synthèse totale du pinène ayant été faite d'autre part, c'est la première synthèse totale du nopinène, que nous donnons ici.

Il faut mentionner aussi qu'à partir du chlorure ou iodure de myrtanyle (voir chapitre II), nous avons essayé d'obtenir le nopinène, par enlèvement d'une molécule d'hydride ; mais ni cette méthode, ni la méthode Tschugaeff [20] à l'aide des xanthogénates ne nous ont donné le résultat attendu.

SPECTRES RAMAN

Dans le tableau 10 nous donnons les spectres Raman des carbures éthyléniques : de la 1^{re} fraction et de la 5^e fraction (nopinène) ; dans le tableau 11 celui des carbures après hydrogénation par le sodium et par le platine (fixation de 2H, hydrogénation complète). Abréviation : f-floue, b-bande, an-assez nette, n-nette.

TABLEAU 10.

Spectres Raman des carbures éthyléniques 1^{re} et 5^e fraction.

Carbure de la 1 ^{re} fraction		Carbure (nopinène) de la 5 ^e fraction	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
205	f 2	144	f 1
256	f 2	166	f 1
322	n 3	175	f 1
376-409	b 1	351	f 2
471	f 1	386	f 2
497	n 5	473	an 3
563	an 1	524	f 1
592	n 3	643	n 10
645	n 3	718	an 2
665	n 5	767	an 3
685	an 1	802	f 1
718	n 4	823	f 2
767	f 1	853	n 5
781	f 1	876	an 5
840	f 1	925	n 3
853	n 3	952	f 1
875	an 5	973	f 1
898	f 1	1012	an 2
926-960	b 3	1049	an 3
1012	f 1	1083	f 1
1047	an 3	1101	f 1
1084	f 1	1141	an 3
1134	f 1	1188	n 3
1142	n 15	1205	n 3
1182	f 2	1231	f 1
1205	f 2	1259	f 3
1240	f 2	1285	f 1
1267	f 1	1319	f 1
1297	an 5	1412	an 3
1419	n 5	1434	f 3
1429-1472	b 3	1458	f 3
1582-1595	b 3	1641	an 20
1624-1659	b 10		
1670	f 2		

Les chiffres *italiques* = les raies caractéristiques du nopinène.

Les chiffres **gras** = les raies principales attribuables au diène (pour la première colonne).

Les chiffres **gras** = les raies caractéristiques du nopinène (pour la deuxième colonne).

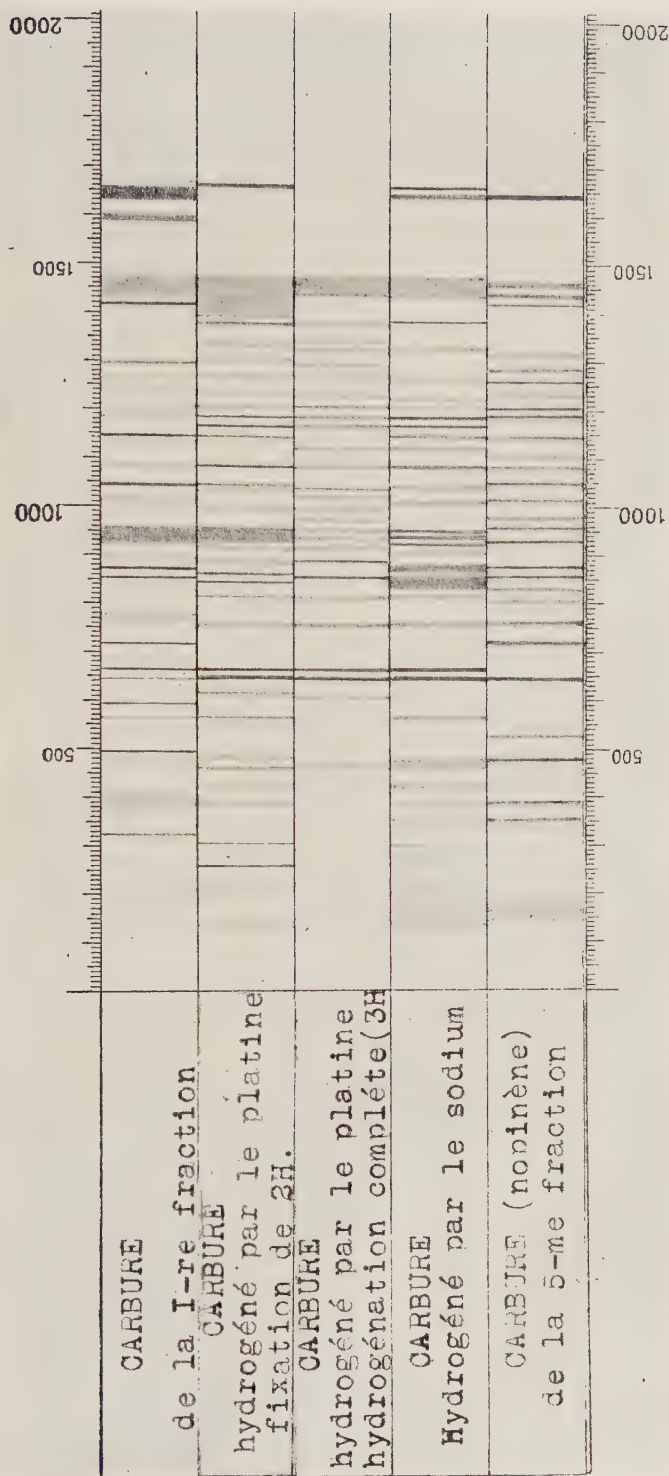


TABLEAU 11.

*Spectres Raman des carbures après hydrogénation par le sodium
et par le platine.*

Carbure hydrogéné par le sodium		Carbure hydrogéné par le platine (fixation 2H)		Carbure hydrogéné par le platine, hydrogénation complète (3H)	
N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité	N cm ⁻¹	intensité
132	f 1	132	f 1	462	f 1
169	f 1	204	f 1	611	f 1
201	f 1	259	an 3	643	n 5
259	f 1	308	an 1	662	an 2
299	f 1	387	f 2	754	an 2
<i>351</i>	<i>f 1</i>	424	f 1	813	an 2
<i>387</i>	<i>f 1</i>	465	an 1	853	n 2 (?)
426	f 1	482	an 1	884	f 1
<i>469-480</i>	<i>b 1</i>	566	an 2	916	f 1
564	an 1	619	an 2	935	f 1
<i>642</i>	<i>n 5</i>	645	n 4	956	f 1
665	n 5	666	n 5	977	f 1
761	f 1	757	f 1	995	f 1
820	f 1	817	an 1	1022	f 2
<i>835 861</i>	<i>b 3</i>	841	n 4	1040	an 2
<i>869-882</i>	<i>b 3</i>	865	n 4	1085	f 2
904	f 1	885	f 1	1122	f 1
926	n 2	913	f 2	1163	f 2
<i>940</i>	<i>n 2</i>	927-955	b 3	1185	f 2
953	n 2	997	f 1	1204	f 1
1011	f 1	1036	f 2	1227	f 1
<i>1046</i>	<i>f 1</i>	1046	an 3	1265	f 1
1084	n 2	1084	n 5	1294	f 1
1127	an 2	1143	n 3	1321	f 1
1145	n 3	1166	n 5	1341	f 1
1166	n 3	1184	n 4	1375	f 1
1184	n 3	1204	n 2	1433-1476	b 5
1204	n 2	1229	an 2		
1219	f 1	1265	an 2		
<i>1264</i>	<i>f 1</i>	1303	f 1		
1333	f 1	1330	f 1		
1377	an 1	1376	n 3		
1430-1471	b 5	1388-1477	b 5		
<i>1643</i>	<i>n 5</i>	1662	n 5		
1661	n 5				

Les chiffres *italiques* = les raies du nopinène (pour la première colonne).

Les chiffres **gras** = les raies du pinène (pour la première colonne).

Les chiffres **gras** = les raies principales du pinane (pour la deuxième et la troisième colonne).

Conclusions générales.

Au cours de ces recherches :

1° Nous avons montré que l'oxydation du pinène par l'oxyde de sélénium conduit à la synthèse de quatre corps : le myrténal, le myrténol, le nopinène et le pinadiène 1,5.

2° A partir du myrténal et du myrténol nous avons préparé et caractérisé les corps nouveaux suivants :

- a) le myrténylidène-acétone, produit de la condensation du myrténal avec acétone ;
- b) une série d'alcools secondaires obtenus par l'action du réactif de Grignard sur le myrténal ; alcools : méthyl, éthyl, et phényl-myrtényliques ;
- c) les alcools primaires saturés : myrtanol et iso-myrtanol, préparés par l'hydrogénation du myrténol. Ces alcools existent sous deux formes : cis et trans, que nous avons obtenues, séparées et caractérisées ;
- d) les alcools secondaires saturés : éthyl et méthyl myrtanyliques, obtenus à partir des alcools myrtényliques par l'hydrogénation.

Nous avons préparé ces alcools secondaires saturés sous deux formes : cis et trans.

3° Nous avons vérifié, que par les spectres Raman on

peut distinguer ces isomères (cis et trans) ainsi que leurs éthers acétiques.

4^o Dans le cours de ce travail, nous avons obtenu les premières synthèses du myrténal, du myrténol, du nopinène droit et inactif et du pinadiène 1,5.

BIBLIOGRAPHIE

1. SODEN, ELZE. — *Chem. Zeit.*, **29**, 1905, p. 1031.
2. SEMMLER, BARTELT. — *Ber. d. chem. Ges.*, **40**, 1907, p. 1363.
3. PAOLINI. — *Gazetta Chim. Ital.*, **63**, 1933, p. 666.
4. RUPE, HERITIER. — *Ann.*, **459**, 1927, p. 189.
5. SEMMLER, ZAAR. — *Ber. d. chem. Ges.*, **44**, 1911, p. 815.
6. DUPONT, ZACHAREWICZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, p. 533.
7. AUWERS. — *Ber. d. chem. Ges.*, **22**, 1889, p. 605.
8. SABETAY, PALFRAY. — *C. R.*, **198**, 1934, p. 1513.
9. TIEMANN, KRÜGER. — *Ber. d. chem. Ges.*, **26**, 1893, p. 2692.
10. BORGWARDT, SCHWENK. — *Ber. d. chem. Ges.*, **65**, 1932, p. 1601.
11. KERSCHBAUM. — *Ber. d. chem. Ges.*, **33**, 1900, p. 887.
12. BLUMANN, ZEITSCHEL. — *Ber. d. chem. Ges.*, **46**, 1913, p. 1178.
13. WIENHAUS, SCHUMM. — *Ann.*, **439**, 1924, p. 20.
14. PENFOLD, RAMAGE, SIMONSEN. — *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, **68**, 1934, p. 36-38.
15. ADAMS. — *Org. synth.*, t. VIII, p. 92, 1928, New-York.
16. VAVON, JAKUBOWICZ. — *Bull. Soc. Chim.*, **53**, 1933, p. 1111.
17. GRIGNARD. — *C. R.*, **130**, 1900, p. 1322.
18. G. DUPONT. — *Bull. Inst. du Pin*, 1922, p. 269.

19. DESALBRES. — *Thèse Bordeaux*, 1925; *Bull. Inst. du Pin*, 1925, p. 247.
 20. TSCHUGAEFF. — *Ber. d. chem. Ges.*, **32**, 1899, p. 3332.
 21. BARBIER, GRIGNARD. — *C. R.*, **147**, 1908, p. 599.
 22. BAYER. — *Ber. d. chem. Ges.*, **29**, 1896, p. 25.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE I. — Synthèse du myrténal et du myrténol et étude comparative avec le verbenone et le verbenol	9
Spectres Raman	30
CHAPITRE II. — Recherches dans la série des myrtanols (hydro-myrténols)	33
Spectres Raman.....	41
CHAPITRE III. — Synthèse d'alcools secondaires par l'action, sur le myrténal, du réactif de Grignard	44
Spectres Raman	52
CHAPITRE IV. — Etude des sous-produits de la réaction de SeO_2 sur le pinène : carbures éthyléniques	57
Spectres Raman	67
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	70
BIBLIOGRAPHIE	72

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Spectre Raman de rotation
et ses relations
avec les spectres infra-rouges**

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mai 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

